日本水産学会誌

第二十巻 第四號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 20, No. 4 1954

目 次

昭和二十九年

日本水産学会

The Japanese Society of Scientific Fisheries
TOKYO

CONTENTS

遠岸漁業分化会開催公告

期日　十一月上旬

会場　明石市

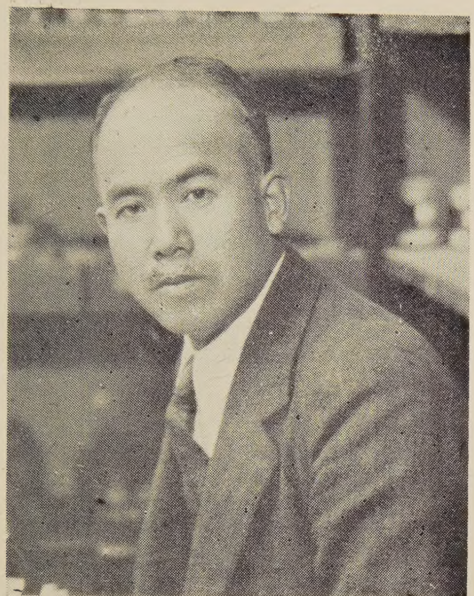
兵庫県水産試験場

委員長　加藤利夫

（講演申込　十月十五日迄）

二百字以内の要旨を記し明石市船町兵庫水試委員長宛のこと

日時会場宿泊其他詳細に關しては後日委員長から直接参会者に連絡する



国枝溥博士を悼む

本会会員，元東大教授農学博士国枝溥氏は昭和29年2月13日宿痾の為め逝去された。享年 64 才。茲に慎みて哀悼の意を表する。

博士は静岡県二俣町に生れ，大正3年東大農学部水産学科を卒業，以来昭和 24 年停年で退官されるまで 30 余年間母校にあつて教鞭をとられ水産植物学を講ぜられ，学生後進の教育研究指導に当られると共に，研究に精進されて斯学の進歩発達に至大の貢献をなされた。退官後は新設の青山学院大学，日本大学農獣医学部水産学科においてつづいて教鞭をとつておられた。

学外においては昭和7年設立委員の一人として本学会の創立に尽力されて以来役員として長くその運営に当られ，昭和 12 年度には副会長の要職におされて学会の発展に力を致された。

博士の専攻は水産植物学で，特に海藻類の細胞学，生活史の研究はつとに学界に認められてきた処で，以下にあげる様に 10 数篇に挙る成果を発表された。なお未発表に終つた多くの業績があり，殊に晩年において続けられていた魚類の頭骨に関する研究は示唆に富

むものであるが，多くが学会における口頭発表だけに終つたのは惜しみても余りあると云えよう。

國枝溥博士業績一覧

1. ホンダワラ属の精虫について．植雑，38：(1924)．
2. あかもくの核分裂及び授精に就て，植雑，40 (4)：(1926)，
3. On the development of sexual organs and embryology in *Sargassum Honeri* Ag. J. Coll. Agr. Imp. Univ. Tokyo, 9 (5)：(1928).
4. On the conjugation of the gametes and the development of the zoospores in Ulvaceae. J. Coll. Agr. Imp. Univ., 11 (3)：(1931)，(三宅共著)．
5. ウミウチワの生殖並びに生活史に関する研究．服部報公会研究抄録，1：(1934)．
6. On the life-history of *Monostroma*. Proc. Imp. Acad., 10 (2)：(1934).
7. On the sexual reproduction of *Caulerpa* (Prelim. Rep.) Cytotozia, 8 (2)：(1937)，(三宅共著)．
8. 革新的海苔養殖法の提言．水産公論，25 (1)：(1937)．
9. フクロノリの生活史特に其の異形配偶子の接合について．植雑，52：(1938)，(須藤共著)．
10. アサクサノリの生活史．植及動，7 (4, 5, 6)．(1939)．
11. On the life-history of *Parphyra tenera* Kjellm. J. Coll. Agr. Imp. Univ. Tokyo, 14 (5)：(1939)
12. On the fertilization in *Sargassum Horneri* Ag. Jap. J. Bot., 11：(1940)，(須藤共著)．
13. セイヨウハバノリ及びハバモドキの生活史．生物，2 (6)：(1947)，(新崎共著)．
14. 動眼筋腔の変遷よりみたる魚類，両棲類，爬虫類，鳥類及び哺乳類の類縁及び分類について．動雑，57，(6)：(1947)．
15. ハバノリとワタモの有性生殖と生活史．水会報，10 (1, 2)：(1948)，(須藤共著)．
16. 動眼筋腔の変遷よりみたる魚類，両棲類，爬虫類，鳥類及び哺乳類の類縁及び分類について．日水会誌，13 (5)：(1948)．
17. 同上II．コイ，フナ類．同誌，14 (4)：(1948)．
18. On the *Eisenia* found in Japan. Proc. 7th. Pan Pacific Congr., 5：(1953)，(新崎共著)．

中層曳網模型実験

小 倉 通 男
（東京水産大学）

Model Experiment on a Tyūsō-hikiami (Trawl Net)

Mitio OGURA

Of a trawl net (Figs. 1 and 2) to be operated at any depth of Sea, the figure of net and the tension of warp are observed with its model in various speed of dragging (Figs. 3, 4, 5 and 6).

最近北欧では音響測深機を併用して中戸曳網が操作されておるようであるが，従来本邦でも霞ケ浦の公魚帆曳網はある深さで操作されている。[1),2)]

筆者は模型を試作して，曳行速度と曳綱、洗子綱に取りつけた錘の調整によって任意の深さで操作出来るかどうかを実験した。第1図（実物網に換算）のように仕立てられた網を2艘曳とする。操作中の全貌を第2図に示す。

実物換算は田内博士[3)]の比較法則に従った。すなわち，(1) 模型網の寸法（ ′）は実物網の寸法（ ″）の1/150とした。従って模型網の網地の長さ，幅及び総ての綱類の長さは皆この縮尺通りにした。(2) 模型網の網糸には総て絹糸を用い，その太さ（D'）及び網目の大きさ（L'）は実物網と相対応するどの部分に於いても夫々実物網の網糸の太さ（D''）及び網目の大きさ（L''）との比が

$$\frac{D'}{D''}=\frac{L'}{L''}=.200$$

であるようにした（第1表）。(3) 模型網及び実物網の網糸の比重は夫々絹糸 1.25（ρ'）及びマニラ麻 1.43（ρ''）で網目の大きさの比は .200 であるから，模型網と実物網とが同じ形をとる流速を夫々 v' 及び v'' とすると，

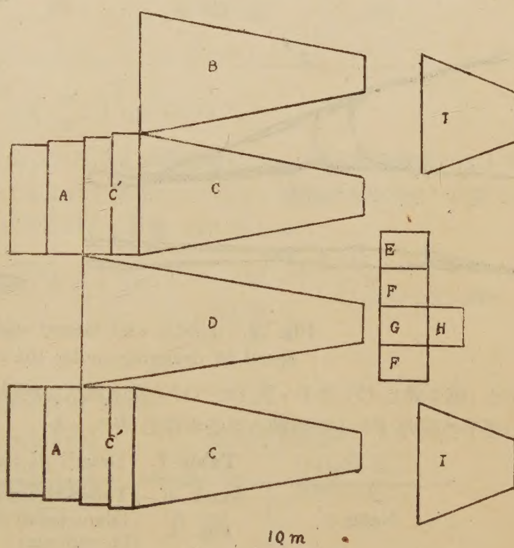


Fig. 1. Strip constraction of the net.

$$\frac{v'}{v''}=\sqrt{\frac{L'}{L''}\frac{(\rho'-1)}{(\rho''-1)}}=\sqrt{\frac{.200\times(1.25-1)}{1.43-1.00}}=.34$$

とする。(4) 綱類が受ける流水抵抗を無視して模型網と実物網とが同じ形を保つために，模型網綿糸（比重 $\rho'=1.39$）の太さ D_1' とマニラ綱（比重 $\rho''=1.43$）の太さ D_1'' とを

$$\frac{D_1'}{D_1''}=\sqrt{\frac{1}{150}\times.116\times\frac{.43}{.39}}=2.9\times10^{-2}$$

1954 年 3 月 22 日受理

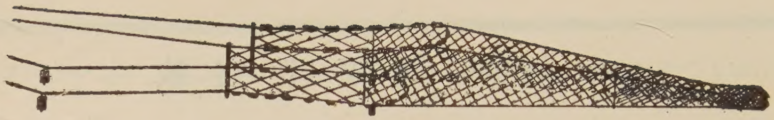


Fig. 2. General view of the net in operation.

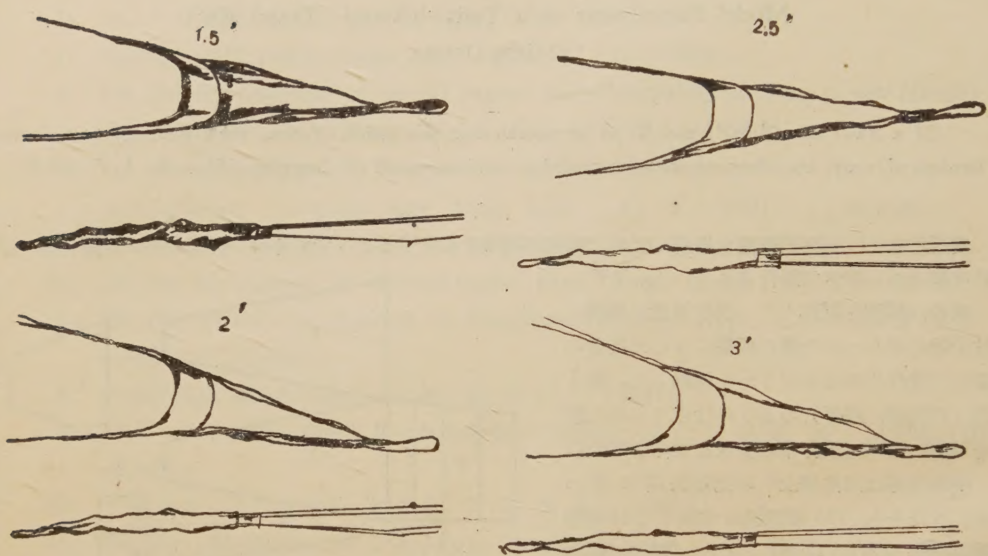


Fig. 3. Under and lateral sight of the net at various speed of dragging under the condition K.

とする（第2表）。(5) 浮子・沈子がうける流水抵抗を無視して模型網と実物網とが同じ型を保つために模型網の浮子の浮力 F' と実物網の浮子の浮力 F'' とを

Table 1. Details of the strip of net

Name		Mark in Fig. 1	Tyūsō-Hikiami (Manila)		Model (silk)	
			Diameter of Thread(mm)	Size ef Mesh (cm)	Diameter of Thread(mm)	Size of Mesh (cm)
Wing	Net	A	1.75	9.1	0.35	1.8
Bag net	Upper	B	1.50	6.0	0.30	1.2
	Side	C	1.50	6.0	0.30	1.2
		C′	1.50	6.0	0.30	1.2
	Lower	D	1.50	6.0	0.30	1.2
Cod end		E	1.50	4.5	0.30	0.9
		F	1.50	4.5	0.30	0.9
		G	1.50	4.5	0.30	0.9
		H	1.50	4.5	0.30	0.9
Flapper		I	1.50	6.0	0.30	1.2

Table 2. Details of rope

Name	Tyūsō-Hikiami				Model	
	Material	Diameter (mm)	Length (m)	No	Material	Diameter (mm)
Wing and Bag net 〃 (cork line)	Manila	19.7	32.1	1	Cotton	0.57
〃 (lead line)	〃	24.0	21.6	1	〃	0.70
Warp (upper)	〃	33.1	35.0	2	〃	0.96
〃 (lower)	〃	27.3	30.4	2	〃	0.79
〃	Wire	10.5	147.0	4	〃	0.31
Man rope (upper)	Manila	19.7	34.4	2	〃	0.57
〃 (lower)	〃	〃	42.3	2	〃	〃

Table 3. Details of float

Attached to	Tyūsō-Hikiami (Spherical Glass bottle)		Model (Cork)	
	Size	Number	Refloating Power	Number
Wing net	dia. 18.2 (cm)	30	0.345 (g)	28
Bag net	〃	〃	〃	〃

$$\frac{F'}{F''}=\left(\frac{\lambda'}{\lambda''}\right)^2\times\left(\frac{v'}{v''}\right)^2=5.2\times10^{-6}$$

とする（第3表）。曳綱にかかる張力も同じ比率であるから 1 g が模型網にかゝる合場実物網には 1.92×10^{-1} ton がかゝる事になる。沈子の沈降力についてもこれと同様であるから，模型網の沈子鉛（比重 $\rho_2'=11.35$）の重量 w_2' 実物網の鋳鉄製沈子（比重 $\rho_2''=7.21$）の重量 w_2'' ととは

$$\frac{w_2'}{w_2''}=\frac{\left(\frac{\lambda'}{\lambda''}\right)^2\left(\frac{v'}{v''}\right)^2\times\left(\frac{\rho''-1}{\rho''}\right)}{\left(\frac{\rho'-1}{\rho'}\right)}=\frac{\left(\frac{1}{150}\right)^2\times(.116)\times\left(\frac{6.21}{7.21}\right)}{\left(\frac{10.35}{11.35}\right)}=4.9\times10^{-6}$$

とする（第4表）。

Table 4. Details of sinker

Attached to	Tyūsō-Hikiami (cast iron)		Model (lead)	
	Weight (kg)	Weight in water (kg)	Weight (g)	Weight in water (g)
Wing net	79.5	68.2	0.390	0.355
Bag net	〃	〃	〃	〃
Warp	73.4	63.9	0.360	0.322
	62.4	53.9	0.306	0.280
Ground Rope	24.1	22.7	0.128	0.118
	11.0	9.4	0.054	0.049

模型網を回転流水槽中に据え曳綱の端を固定し，これに流れを当て，(1) 両船間隔を 30 m と 45 m，(2) 曳綱の長さを 98 m と 120 m，(3) 曳綱につけた錘を 62 kg（W_1）と 73 kg（W_2），ground rope の端の錘を 11 kg（G_1）と 26 kg（G_2），(4) 曳綱につける錘の位置を手木より 20.4 m と 27.3 m にして第5表の通りの 15 の場合について網成り，曳綱にかかる張力，手木間隔，網口の高さと幅及び曳綱が水面となす角度を観測した。

観察の結果では（G_2）をつけると網成りが良好であった。比較的に良好の場合は両船間隔が 45 m で（W_2）

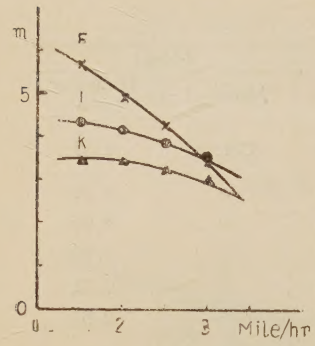


Fig. 4. The height of head rope related to the speed of dragging.

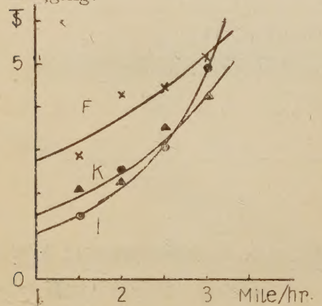


Fig. 5. The tension of warp related to the speed of dragging.

Table 5. Conditions of experiment.

Experiment	Span (m)	Warp (m)	Distance of weight from pole (m)	Weight
A	30	120	27.3	W_1
B	〃	98	20.4	W_1, G_1
C	〃	〃	〃	W_2, G_1
D	〃	〃	27.3	W_1, G_1
E	〃	〃	〃	W_2
F	〃	〃	〃	W_2, G_1
G	〃	〃	〃	W_2, G_2
H	45	〃	〃	W_1
I	〃	〃	〃	W_1, G_1
J	〃	〃	〃	W_2
K	〃	〃	〃	W_2, G_1
L	〃	〃	20.4	W_1
M	〃	〃	〃	W_1, G_1
N	〃	〃	〃	W_2
O	〃	〃	〃	W_2, G_1

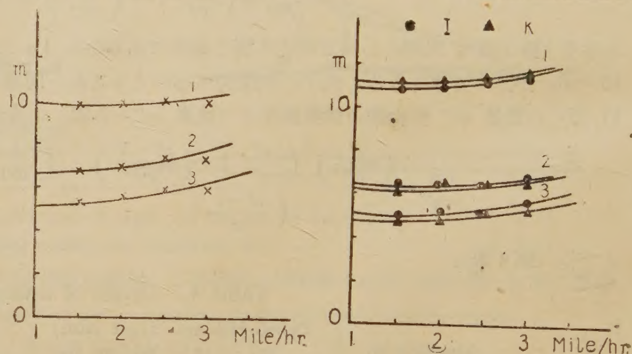


Fig 6. Distance between the both poles (1), span of the lead line (2) and span of the cork line (3) related to the speed of dragging.

と（G_1）または（W_1）と（G_1）を用いた場合であつた。観測された網成りを第3図に例示する。曳網につける錘が手木に近い程袖網の傾斜が著しく，（G_2）をつけてもこの状態は同じであつた。流速が増すにつれて網は浮上し錘の効果も減少するようであつた。曳網速度に対して網口の高さを第4図に，曳網にかかる張力を第5図に示す。曳網速度が速い程手木の間隔及び網口の巾は共に幾分拡がる（第6図）。

この実験では模型が小さすぎ，使われた絹絲が剛すぎた上実験が冬の低水温時に行われ，従つて模型網が十分には柔かでなかつたために網成りの詳細までを信用する事は出来なかつた。

終りに実験に当つて御指導を戴き且つ御校閲を賜つた田内森三郎博士，実験及び取纒めについて御指導を戴いた本多勝司講師，実験に当つて御援助を戴いた井上助手，石野助手に深謝する。

引用文献

1) Fishery Leaflet No. 343. (U.S. Department of Interior Fish and Wildlife Service). 1950.

2) 佐々木昌美・本県主要漁具解説（一）茨城県水産会報（1940）

3) M. Tauti : A relation between experiments on model and on full scale of fishing net., Bull. Jap. Soc. Sic. Fis. 3, 4, 1934.

測定誤差の頻度分布への影響—I. 体長組成について

田中昌一
(東海区水産研究所)

Effect of Measurement Error on Observed Frequency Distribution—I Length Composition

Syoiti TANAKA

If an observed length of fish is affected by error of measurement, the frequency distribution obtained would be deformed from the original one. The relation between observed length x and exact length ξ may be assumed to be $x=\xi+\delta$, and also the distribution of error δ may be assumed to be normal with a constant variance of σ_E^2. Then the expected frequency curve obtained from the observation would be given by the formula (4). Three types of distribution chosen here as examples are normal, exponential and rectangular. In the normal type, no bias appears except for an increase in variance by σ_E^2. On the contrary, in the exponential and rectangular types, considerable biases are introduced by the error. However, when compared with the sampling variance, the biases, are not so serious that the effect may be negligible for practical uses.

標本誤差と測定誤差

漁獲物の体長組成を推定する時の標本誤差については，今までにも，幾人かによつて論ぜられているが，体長測定の誤差の影響にふれたものはほとんどみあたらない[1]。勿論，実際の面において，体長測定の誤差は年令査定の誤差等にくらべれば，とるにたりないものであろうが，標本誤差とは異り 結果に偏りを与えるという点で重要である。たとえば次の様な問題がある。従来，体長組成を表示するための階級の区切り方については，慣習的に，全体の体長範囲が 10～20 程度の階級にわけられる様にきめていた。しかし，カタクチイワシの特殊な例[2),3)] では，分布範囲が 2cm 程度であり，もしこれを 10～20 の階級にわけるとすると，階級巾が 1～2 mm となり，測定誤差の影響がはいつて来ると考えなければならない。1 mm の階級巾がはたして意味があるかどうかが問題である。

母集団の分布型の例として，正規分布，指数分布及び矩型分布をとりあげ，それぞれについて測定誤差の影響を論ずる。正規分布は最も基本的分布型であり，指数分布は体長組成中にしばしばみられる。又矩型分布は，一般に任意の分布型をヒストグラムで近似して論ずる時に必要である。

測定誤差に標本誤差が加わる場合には二つの誤差が独立であると仮定する事によつて，全く別個に取扱う事が出来る。したがつて，ここでは標本誤差についてはふれない。

測定誤差をともなう場合の頻度分布のかたより．

確率密度 $f(\xi)$ をもつて分布する変量 ξ を測定して，x なる値を得たとすると，x の分布は，$f(\xi)$ 及

1954 年 7 月 13 日受理（印刷費負担）東海区水産研究所業績 B 第 154 号

び測定誤差の分布 $\psi(x-\xi|\xi)$ によつて与えられる。即ち，$x=\xi+\delta$ とおくと，x の確率密度は

$$F(x)=\int_D f(\xi)\psi(\delta\,|\,\xi)d\xi \tag{1}$$

となる。ここで D はξ の全変域をあらわしている。ψ の型として誤差函数：

$$\psi(\delta\,|\,\xi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_E(\xi)}e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma_E{}^2(\xi)}} \tag{2}$$

を仮定すると，(1) 式は

$$F(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_D \frac{f(\xi)}{\sigma_E(\xi)}e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma_E{}^2(\xi)}}\,d\xi \tag{3}$$

となり，さらに $\sigma_E(\xi)$ が ξによらず一定で σ_E に等しいとすると，

$$F(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_E}\int_D f(\xi)e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma_E{}^2}}\,d\xi \tag{4}$$

となる。次に実際の例を示そう。

1) $f(\xi)$ が正規分布の場合

ξ,δ が共に独立に正規分布をする場合には，よく知られている様に，x は，ξ の平均を m，分散を σ^2 であらわして，$\sigma^2+\sigma_E{}^2$ を分散とし m を平均とする正規分布をする。観測によつて期待される x の分布と ξ の分布との差は，分散が $\sigma_E{}^2$ だけ大きくなる事である。一般には $\sigma_E{}^2 \ll \sigma^2$ であるから問題にならない。たとえば，前出のカタクチイワシの例で $\sigma=2.5$mm としても，測定値がだいたい ±1mmの巾の中におちるものとすれば，$\sigma_E=0.5$mm とおいて，分散がわずかに4%，標準偏差で約2%増加するにすぎない。

2) $f(\xi)$ が指数分布の場合

ξ が ξ_0 から $+\infty$ までの間で指数分布をしている時には，

$$f(\xi)=ke^{-k(\xi-\xi_0)} \tag{5}$$

とおいて

$$F(x)=\frac{k}{\sqrt{2\pi}\sigma_E}\int_{\xi_0}^{\infty} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{2\sigma_E{}^2}-k(\xi-\xi_0)}d\xi \tag{6}$$

となる。積分すると

$$F(x)=e^{\frac{k^2\sigma_E{}^2}{2}}\cdot ke^{-k(x-\xi_0)}\left[\frac{1}{2}-\varphi\left(-\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}+k\sigma_E\right)\right] \tag{7}$$

但し，

$$\frac{1}{2}-\varphi(t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_t^{\infty} e^{-\frac{t^2}{2}}dt \tag{8}$$

である。(7) 式で $ke^{-k(x-\xi_0)}$ は$f(\xi)$ の ξ を x で入れかえただけであるから

$$e^{\frac{k^2\sigma_E{}^2}{2}}\left[\frac{1}{2}-\varphi\left(-\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}+k\sigma_E\right)\right]$$

がくいちがいの程度をあらわしている。$e^{\frac{k^2\sigma_E{}^2}{2}}$ は常数であり，[ ] の中は$\left(-\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}+k\sigma_E\right)$ が3以上になると，ほとんど1に近くなる。

対数をとつて減少係数 k を推定する時には，

$$\frac{d\log_{10}F(x)}{d\left(\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}\right)}=-0.4343k\sigma_E+0.4343\frac{\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\left(-\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}+k\sigma_E\right)^2\right\}}{\frac{1}{2}-\varphi\left(-\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}+k\sigma_E\right)} \tag{9}$$

となるので第2項の分だけ小さく見積られる事になる。いろいろな $k\sigma_E$ の値について $e^{\frac{k^2\sigma_E{}^2}{2}}$ 及び (9) 式

の第2項が第1項のそれぞれ1，1/10，1/100となる $\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}$ の値を Table 1 に示す。考えられる $k\sigma_E$ の範囲に於ては，$x-\xi_0$ が $4\sigma_E$ 以上になれば，k 推定に関しては問題にならなくなるが，$e^{\frac{k^2\sigma_E^2}{2}}$ の値については，必ずしもその影響が小さいとはいえない。

3) $f(\xi)$ が矩型分布の場合

a から $a+h$ の間で $f(\xi)$ が一定で，$1/h$ に等しい時には

$$F(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_E h}\int_a^{a+h} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{2\sigma_E^2}}\,d\xi \qquad (10)$$

となる。(10) 式は，指数分布の時と同様に $\varphi(t)$ を用いてあらわすと，

$$F(x)=\frac{1}{h}\left[\varphi\left(\frac{x-a}{\sigma_E}\right)-\varphi\left(\frac{x-a-h}{\sigma_E}\right)\right] \qquad (11)$$

となる。これを図示すると Fig. 1 の様になる。

Table 1. Bias of observed distribution from original exponential type. Multplied constant $e^{\frac{k^2\sigma_E^2}{2}}$ and ordinates $\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}$ which give 0.01, 0.1 and 1.0 of r. $r=\dfrac{\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\left(-\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}+k\sigma_E\right)^2\right\}}{k\sigma_E\left\{\frac{1}{2}-\varphi\left(-\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}+k\sigma_E\right)\right\}}$

$k\sigma_E$		0.01	0.1	0.5	1.0	2.0
$e^{\frac{k^2\sigma_E^2}{2}}$		1.000	1.005	1.13	1.65	7.39
$\frac{x-\xi_0}{\sigma_E}$	$r=$ 1.0	2.1	1.8	1.0	0.7	0.4
	0.1	2.9	2.8	2.6	2.7	3.2
	0.01	3.6	3.6	3.4	3.7	4.4

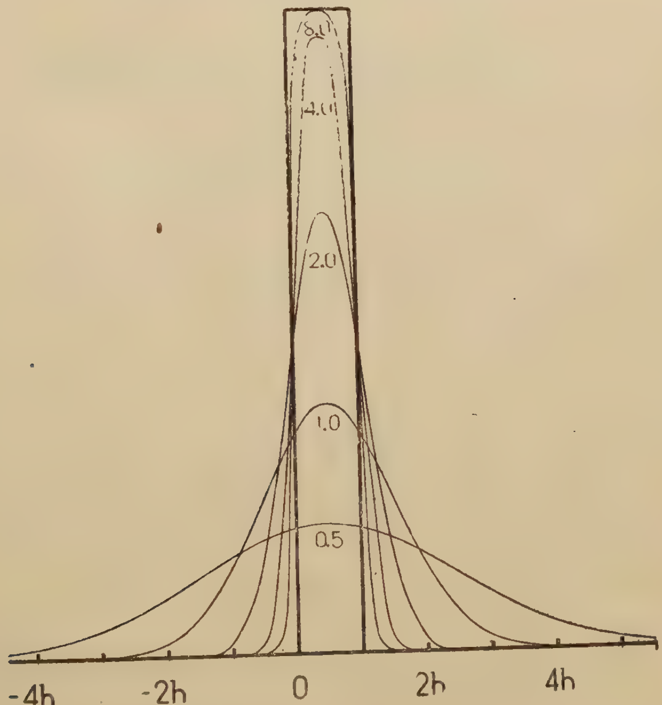


Fig. 1. Distribution of observed values (thin lines) which are derived from original rectangular distribution (thick line), for various values of h/σ_E (indicated in the figure).

x 軸を間隔 h で階級にわけたときに，階級 $a+ih\sim a+(i+1)h$ に落ちる確率 p_{a+ih} は (11) を積分して

$$p_{a+ih}=\int_{a+ih}^{a+(i+1)h}\frac{1}{h}\left[\varphi\left(\frac{x-a}{\sigma_E}\right)-\varphi\left(\frac{x-a-h}{\sigma_E}\right)\right]dx$$

$$=\frac{\sigma_E}{h}\int_{\frac{ih}{\sigma_E}}^{\frac{(i+1)h}{\sigma_E}}\varphi(t)dt-\frac{\sigma_E}{h}\int_{\frac{(i-1)h}{\sigma_E}}^{\frac{ih}{\sigma_E}}\varphi(t)dt$$

とあらわす事が出来る。ここで

$$\int_0^t\varphi(t)dt\equiv\Phi(t) \tag{12}$$

とおくと

$$p_{a+ih}=\frac{\sigma_E}{h}\left[\Phi\left(\frac{(i+1)h}{\sigma_E}\right)+\Phi\left(\frac{(i-1)h}{\sigma_E}\right)-2\Phi\left(\frac{ih}{\sigma_E}\right)\right] \tag{13}$$

となる。$\Phi(t)=\Phi(-t)$，$\Phi(0)=0$，であることを考慮して，$i=0,\pm1,\pm2$，……について (13) 式を実際にかいてみると

$$i=0\ :\quad p_a=\frac{\sigma_E}{h}2\Phi\left(\frac{h}{\sigma_E}\right)$$

$$i=\pm1:\quad p_{a\pm h}=\frac{\sigma_E}{h}\left[\Phi\left(\frac{2h}{\sigma_E}\right)-2\Phi\left(\frac{h}{\sigma_E}\right)\right]$$

$$i=\pm2:\quad p_{a\pm2h}=\frac{\sigma_E}{h}\left[\Phi\left(\frac{3h}{\sigma_E}\right)+\Phi\left(\frac{h}{\sigma_E}\right)-2\Phi\left(\frac{2h}{\sigma_E}\right)\right]$$

………… ……………………………

となる。$a-ih$ から $a+(i+1)h$ までの間に落ちる確率は (13) 式から

$${}_{-ih}p_{(i+1)h}=\frac{\sigma_E}{h}2\left[\Phi\left(\frac{(i+1)h}{\sigma_E}\right)-\Phi\left(\frac{ih}{\sigma_E}\right)\right] \tag{14}$$

である事が容易に知れる。これ等の値を Table 2 に示す*。

Table 2. Distribution of observed values which are derived from original rectangulan distribution.

h/σ_E	0.5		1.0		2.0		4.0		8.0	
i	p_{a+ih}	${}_{-ih}p_{(i+1)h}$	p_{a+ih}	${}_{-ih}p_{(i+1)h}$	p_{a+ih}	${}_{-ih}p_{(i+1)h}$	p_{a+ih}	${}_{-ih}p_{(i+1)h}$	p_{a+ih}	${}_{-ih}p_{(i+1)h}$
0	0.195	0.195	0.369	0.369	0.610	0.610	0.801	0.801	0.900	0.900
1	.173	.542	.241	.850	.191	.992	.100	1.000	.050	1.000
2	.121	.784	.067	.984	.004	1.000	.000	1.000	.000	1.000
3	.066	.917	.008	.999	.000	1.000				
4	.029	.974	.000	1.000						
5	.010	.994								
6	.003	.999								
7	.001	1.000								

矩型分布の場合の偏りの問題は，任意の連続分布をヒストグラムで近似する際に，より広範な応用がある。或る区間 $a\sim a+h$ における観測値頻度の期待値 F_a は，区間 $a+jh\sim a+(j+1)h$ での母集団の頻度を f_{a+jh} で表わすと

* $\varphi(t)$ の値は多くの統計の本に出ている。たとえば文献 4)。$\Phi(t)$ の値については表がないので，$\varphi(t)$ を用いて数値積分を行った。

$$F_a=f_a p_a+(f_{a-h}+f_{a+h})p_{a+h}+(f_{a-2h}+f_{a+2h})p_{a+2h}+\cdots\cdots$$
$$=f_a p_a+\sum_{j=1}^{\infty}(f_{a-jh}+f_{a+jh})p_{a+jh} \qquad (15)$$

となる。これは p_{a+jh} を加重とする一種の移動平均になっている。母集団での頻度分布に大きな凸凹がない場合には，測定誤差の影響は大きくない。しかし，h/σ_E は，少くとも 2.0 より小さくならない様にした方がよいであろう。

σ_E が ξ に比例する場合の吟味

前節で示した例はすべて誤差の分散が ξ に無関係であると仮定した（4）式より導びかれた。しかし，実際の測定はむしろ，σ_E が ξ に比例すると考えた方が適当であろうと思われる*。もし，h が充分小さく，その間では σ_E が一定とみられるならば，この時も矩型分布の例を応用する事が出来る。

σ_E が一定でないという条件のもとでは，$p_{a+jh}=p_{a-jh}$ と考える事は出来ない**。p_{a+jh} は $a+jh$ と j とによつて決定されるので，これを $p_{a+jh,j}$ と表わすと，(15) 式に対応して

$$F_a=f_a p_{a,0}+f_{a-h}p_{a-h,1}+f_{a+h}p_{a+h,1}+f_{a-2h}p_{a-2h,2}+f_{a+2h}p_{a+2h,2}+\cdots\cdots$$

が得られる。$p_{a+jh,j}$ が $a+jh$ の変化につれてどの称に変るかは，Table 2 でみる事が出来る。h が誤差にくらべてある程度大きい時には，近似的に

$$p_{a+h,1}=p_{a,1}+\varepsilon_1,\ p_{a-h,1}=p_{a,1}-\varepsilon_1$$
$$p_{a+2h,2}=p_{a,2}+2\varepsilon_2,\ p_{a-2h,2}=p_{a,2}-2\varepsilon_2\cdots\cdots$$

と考える事が出来るので

$$F_a=f_a p_{a,0}+p_{a,1}(f_{a+h}+f_{a-h})+p_{a,2}(f_{a+2h}+f_{a-2h})+\cdots\cdots$$
$$+\varepsilon_1(f_{a+h}-f_{a-h})+2\varepsilon_2(f_{a+2h}-f_{a-2h})+\cdots\cdots$$

したがつて

$$F_a-f_a=p_{a,1}(f_{a+h}+f_{a-h}-2f_a)+p_{a,2}(f_{a+2h}+f_{a-2h}-2f_a)+\cdots\cdots$$
$$+\varepsilon_1(f_{a+h}-f_{a-h})+2\varepsilon_2(f_{a+2h}-f_{a-2h})+\cdots\cdots \qquad (16)$$

一般には ε がだいたい正であるとみられるので，(16) 式の第2の部分は，f_{a+jh} が j の増加に対して減少的であれば，負となり，増加的であれば正となる。第1の部分は，σ_E が一定の場合の偏りと同じものであるが，f_{a+jh} が上に凸の時に負となり，凹の時に正となる。もし，f_{a+jh} が減少的でかつ凸の場合，或は増加的で凹の場合には，二つの偏りは相加的であり，その他の場合には相殺的となる。一般によく取扱われる指数型分布では，相殺的となる。

文　　献

1）石田昭夫：“測定誤差” 以東底魚資源研究 No. 1，51～52 (1951)（謄写刷）.

2）東海区水産研究所：東海・東北海区鰯資源調査資料，昭和 26 年，B輯 (1953).

3）田中昌一：“東海・東北海区で水揚されるカタクチイワシの体長組成—I. 昭和 26・27 年における伊勢湾・遠州灘方面の体長組成”（謄写刷，担当官会議資料）東海区水研 (1953).（1953 年 11 月 日水学会秋期大会にて発表).

4）統計科学研究会編 “新編統計数値表” 河出書房. 東京. (1952) pp. 53～60.

* 測定誤差のはいり方が，$x=\xi\cdot\delta$ の型で $\log\delta$ が正規分布をすると仮定する事も出来よう。この場合には，だいたい，σ_E が ξ に比例する様になる。

** p_{a+jh} を p_{a+ih} の表示法にしたがつて正確に書くと $p_{(a+jh)+jh}$ となろう。σ_E が一定の時には p_{i+ih} は a に無関係で i のみによつて決定されるので，$p_{(a+jh)+jh}=p_{i+jh}$ したがつて $p_{a+jh}=p_{i-jh}$ となる。σ_E が $a+jh$ によつて変る時には，これ等の関係はなり立たなくなる。

Record on *Caligus dieuzeidei* Brian newly found in Japan

(With 2 text-figures)

Sueo M. SHIINO
(Faculty of Fisheries, Mie Prefectural University)

Since I reported, in two of my previous papers*, the infection of *Caligus epinepheli* YAMAGUTI and *C. latigenitalis* SHIINO on the gilthead, *Sparus macrocephalus* (BASILEWSKY), a third species has been discovered on the same host. This parasite is believed, with all probabilities, referable to *C. dieuzeidei* BRIAN which has been known to occur in the Mediterranean on *Diplopodus sagus* L.**

Caligus dieuzeidei Brian

BRIAN, A., 1933, Bull. des Trav. publ. par la Stat. d'Aquicult. et de Pêche de Castiglione, Algér, 3—13 ·····1935, Ann. del Mus. Civ. di Stat. Nat., 57, 152—211.

On the body surface of *Sparus macrocephalus* (BASILEWSKY), taken at Momotori, Mie Prefecture; 1 female and 3 males.

Female: Yellowish in alcohol, without black pigment; 3.86 mm×2.14 mm excluding caudal rami, egg strings 1.96 mm long.

Carapace 5/8 as long as body, a little longer than wide, ovate, with gently curved sides. Frontal plates more than half the entire width, shallowly depressed on the median, and with lunules widely apart. Transverse groove arched forwards. Cephalic area shorter than thoracic area on the mid-line, with eyes close together about the centre. Median lobe half the entire width, 1/3 as long as wide, trapezoid, narrowing backwards, with round lateral angles and a crescentic, secondary, posterior lamella. It extends back half of its length beyond lateral lobes. Sinuses open backwards. Fourth thoracic segment 1/4 as wide as carapace, contracted in front, and notched on each side just behind limb base, but widening again so as to fuse with genital segment, from which it is demarked by another pair of shallower notches. Genital segment half the carapace width, a trifle shorter than wide, nearly quadrangular, postero-lateral

Received March 2, 1954.

* SHIINO, S. M., 1952, Rep. Fac. Fish., Pref. Univ. Mie, 1, 79—113 ·····1954, Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 20,

** This is a part of the results of the studies enabled by the financial aid from the Scientific Research Fund of the Department of Education.

corners forming right angles, whereas antero-lateral ones round. Abdomen 2/5 the length of preceding segment, as long as wide, with parallel sides, but contracted in front, and V-shaped behind.

First antennae as usual. Claw of 2nd antennae well bent, with 2 constrictions on posterior side close to the base; accessory spinules short, 3 in number, basal 2 sur-

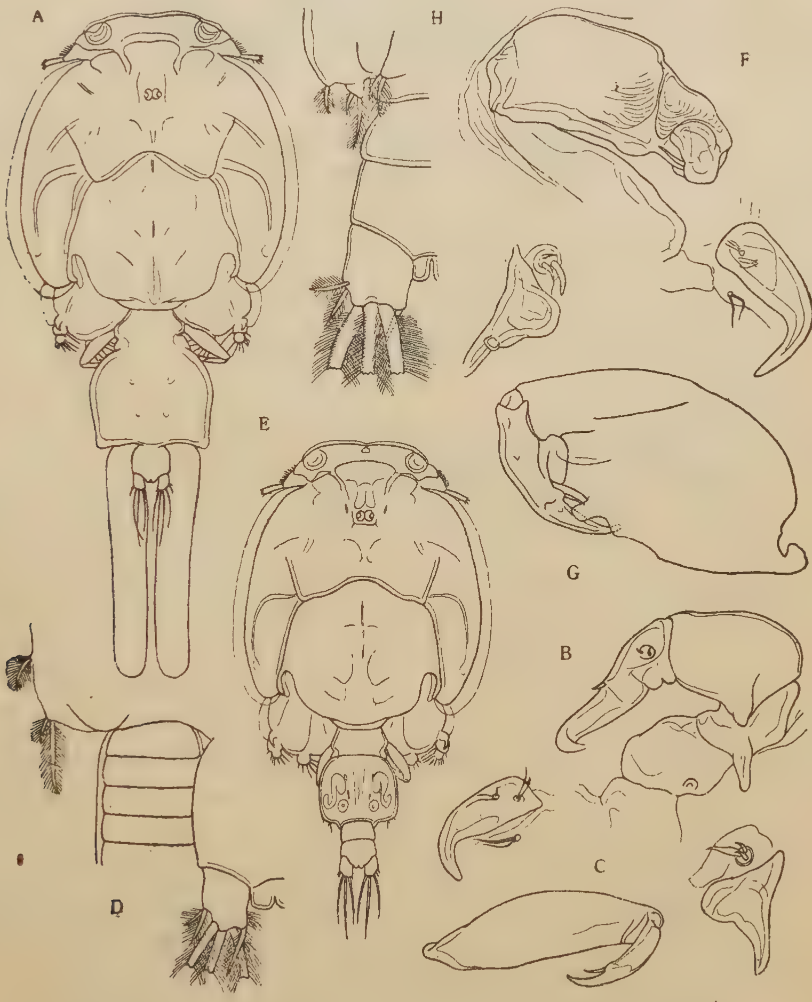


Fig. 1 ***Caligus dieuzeidei*** Brian, female and male.

A–D, female; A, dorsal view; B, 2nd antenna and 2 maxillae in situ; C, 2nd maxilliped; D, postero-lateral angle of genital segment, with a part of abdomen, ventral view; E–H, male; E, dorsal view; F, 2nd antenna and 2 maxillae in situ; G, 2nd maxilliped; H, postero-lateral angle of genital segment, with a part of abdomen.

A, E×17, B, F×108, C, D, G, H×75

mounting on a circular papilla. Posterior process on basal joint long, dactyliform. Each of 1st maxillae consists of oblong base and short, well-curved apex ; 2nd maxillae insensibly turned outwards. First maxillipeds with short, linguiform lobes, one close to their bases and the other behind their apices ; terminal claws doubly brimmed. Palm of 2nd maxillipeds slender, fusiform, 2.5 times longer than broad ; claw reaching the middle of palm margin and with a short spinule. Branches of sternal furca slightly divergent, ending in blunt, flattened apices. Arrangement of spines and other armatures on 4 pairs of legs may be clarified by the following table :***

Leg	Border	Sternal plate	Protopodite I	Protopodite II	Exopodite I	Exopodite II	Exopodite III	Endopodite I	Endopodite II	Endopodite III
I	outer		1p		1rh	3h, 1H				
	inner		1p		c	3P				
II	outer	f	1P	f, 1rh, 1s	f, 1H	1H	1rh, 1h, 1Q	1P	cc	cc
	inner			f, 1s	c, 1P	c, 1P	5P		c, 2P	6P
III	outer	f	f, 1p		1H′, c, 1h	c, 3h		c	c	
	inner		1P, f, 1s		c, 1P	4P		1P	6P	
IV	outer		1p		1H	1H, 3H				
	inner									

First legs with a small dactyliform rudiment of endopodite. Innermost of terminal spines on 3rd joint much longer than others, which are bifurcate having curved and straight branches except the simple outermost. Sternum just behind 1st legs with an oval, low tubercle on each side of mid-line. Protopodite of 2nd legs indistinctly 2-jointed, line of articulation largely disappearing. Apical 2 joints of endopodite covered with fine cilia on outer halves of their anterior surfaces. Of 2 simple spines on outer margin of 3rd exopodite joint, proximal one rudimentary, distal one longer, and yet feeble having blunt end. Exopodite of 3rd legs 2-jointed, while endopodite 1-jointed, with its basal joint fused with crescentic lobe of basal apron intervening the rami. Hook on exopodite with a narrow external blade on its apical half. Last legs 3-jointed, with distal 2 joints slender. Third joint with 3 spines at the apex and 1 on outer border a little behind ; innermost of them far longer than others which are subequal. The joint bears, close to the bases of spines, 2 small hand-like laminae, branched into short, acuminate fingers. Genital segment carries 2 plumose spinules at each postero-lateral angle and another similar one a little in front ; they may represent 5th

*** Abbreviations in the table : c, row of cilia ; cc, ciliated area ; f, membraneous flange ; H, longer spine ; h, shorter spine ; H′, hook-like spine ; P, longer plumose spine ; p, shorter plumose spine ; Q, spine ciliated on one side, rimmed with membrane on the other ; rh, rudimentary spine ; s, solitary hair. Roman numerals indicate the numerical orders of the legs or of the joints, and Arabian ones the numbers of spines or others present on each of them.



Fig. 2 *Caligus dieuzeidei* Brian, appendages of female.

A, 1st antenna with lunule, ventral view; B, 1st maxilliped; C, sternal furca; D, 1st swimming leg; E, terminal spines on same; F, 2nd leg; G, 3rd leg; H, 4th leg; I, spines on apical joint of same.

A, B, H×75, C×108, D, F, G×72, E×438, I×184.

leg rudiment. Caudal rami short, with 3 terminal spines, placed between much shorter inner one and similar outer 2, all plumose in nature; inner border of the rami fringed by short hairs.

Male: Only a trifle shorter than female, 3.50 mm×1.93 mm excluding caudal rami, and with carapace somewhat narrower. Fourth thoracic segment as corresponding ones of that sex in shape and size, but demarked from genital one by a distinct border. The latter about 1/3 as wide as carapace, slightly wider than long, squarish. Abdomen a little shorter than preceding segment, less than half as wide, 2-segmented; anterior segment quadrate, posterior one longer, V-shaped behind.

Second antennae stouter than and different in structure from those of female. Terminal joint short, flattened, spatulate with round anterior and slightly emarginate posterior borders, and bearing a spine on the latter. Second joint columnar, with ventral surface excavated to receive apical joint, but raised just behind it to form a

triangular bulge, which is bordered from main portion of the joint by a diagonal groove; the bulge and its neighbouring region covered by fine parallel ridges showing a file-like surface. Basal joint transverse, lacking posterior process. First maxillae stronger than in female. Second maxillae with a small, disc-like, accessory lobe beyond the centre. Second maxillipeds far more powerfull than in female. Palm expanded, obovate, more than half as wide as long, with a prominent, quadrangular and a lower, triangular tubercles on inner border. Finger strong, closing down past the named tubercles on palm, and with a short spinule. Genital segment carries 5 plumose spinules on posterior border on each side, one at extreme lateral end, 2 on the top of a triangular papilla located just internally, and the rest on another papilla lying concealed beneath mid-ventral surface; they may represent 5th and 6th leg rudiments. Caudal rami with terminal spines stouter than those of female. Otherwise as in that sex.

Remarks: There may be a certain doubt in referring the present specimens to *dieuzeidei*, for this has been known from the Mediterranean alone. My specimens of both the sexes, however, are in strict accord with those described by BRIAN not only in outlines and relative sizes of the body segments, but also in every detail of the appendages. For example, structure of cephalic appendages, that of maxillipeds, number and disposition of spines on the 1st and the last swimming legs are in complete agreement with what are observed in corresponding limbs of the Mediterranean specimens. Remote distance between the localities cannot justify by itself the separation of the two lots of specimens as distinct species.

アコヤガイの生理的研究—II.
稀釋海水中に於ける介體液の氷点降下度に就いて

川 本 信 之
(三重県立大学，水産学部，生理生態学教室)

Studies on the Physiology of Pearl Oyster "*Pteria* (*Pinctada*) *martensii* (DUNKER)"—II. On the Freezing Point Depression of the Body Fluids of Pearl Oysters in the Diluted Sea Waters

N. Y. KAWAMOTO

The author has studied the effect of diluted sea waters on the body fluids of pearl oysters by measuring the freezing point depressions of them in the various conditions.

The shells which in the more concentrated sea water of sp. gr. 1.0070 opend first, after an immersion period of 48-49 hours in such water while those in the less concentrated sea waters of sp. gr. 1.0050 or 1.0030 never open their shells in the course of the experiments. To ascertain why the shells in the most concentrated sea water opened first, the writer measured the freezing point depression of the body fluids of pearl oysters kept under various conditions and concluded that the pearl oysters in the water of 1.0070 sp. gr. opened their shells without knowing the influence of low osmotic pressure as the stimulation of such diluted sea water may be comparatively small and will be injured, but the shells which are suddenly put into the more diluted sea waters can avoid injuries by closing their shells tightly as the stimulation of such very different waters may be severe to tbe shell and will be alived.

緒 言

前報告に於て筆者は「アコヤガイ」*Pteria* (*Pinctada*) *martensii* (DUNKER) の露出心臓と介個体とに対する各濃度の稀釈海水の影響を測定し，それ等の生存時間に相反する結果を得た事を述べた。此の事実は真珠介養殖上極めて意義深きことと信じ，更に介個体に対する各濃度稀釈海水の影響について氷点降下度の変化を測定して此の問題を或る程度明かにし得たと考えられる。本報告に於いて其の経過を述べようと思う。

実 験

I. 稀釈海水中に於ける介個体の生活力に関する観察

前報告の通り比重 (δ_{15}) 1.0030, 1.0050 及び 1.0070 の稀釈海水各 1*l* 宛調整し，各 2*l* ビーカー中に用意し其の各々にほぼ同大の3年生「アコヤガイ」二個宛殻表を清掃して投入静置し，稀釈により閉殻能

1954年7月7日受理 日本真珠研究所業績第37号

Table 1. Survival time of pearl oyster in the diluted sea water of sp. gr. 1.0070 (δ_{15})

Tem. wat. °C.	Survival time	Average
10—13	50 hrs	
11—13	48 〃	48 hrs.
10—12	45 〃	
11—13	43 〃	

力を失い開殻する時間を観測し前実験の追試を行つた。前実験は夏季であり水温 19°～21° C. に於て比重 1.0070 のものが 38～39 時間で閉殻能力喪失し開殻に至り他の稀釈2海水中のものは尚閉殻し続けた。然るに本実験は秋季行われ水温 10°～13° C であり乍ら前実験同様3稀釈海水中に於て最も高濃度なる比重1.0070中に於けるもののみ最も早く開殻し、他の二稀釈海水中のものは本実験中一つも開殻は見られなかつた。

但し前者の耐閉殻時間は4回の測定に於て平均 48 時間であつて前回の 38～29 時間よりも 6～10 時間長かつた。これは勿論水温低きためであると考えられる(Table 1. 参照)。

Table 2. Freezing point depressions of the various sea waters

Sp. gr. of d. s. wat. (δ_{15})	1.0030	1.0050	1.0070	1.0230
$\Delta\vartheta f$	−0.231 °C.	−0.369 °C.	−0.533 °C.	−1.884 °C.
	−0.232	−0.373	−0.530	−1.901
	−0.230	−0.371	−0.528	−1.860
	−0.226	−0.370	−0.532	−1.890
Average	−0.229	−0.371	−0.531	−1.884

開殻した介の外套膜は勿論機械的刺戟に対し何等の反応を示さなかつたが、閉殻し続けた介に於ても開殻器で強力に開殻し外套膜の機械的刺戟反応を試みたが同様反応は見られなかつた。そこで之等の介を平常海水に移したところ比重 1.0030 及び 1.0050 のものは 24～30 時間後に於いて皆完全に活力を恢復し、外套膜の刺戟反応も勿論恢復するに至つた。

Table 3 Δ Values of body fluids of pearl oysters in the various concentrations of sea waters

Conditions		$\Delta\vartheta f$	Average °C.
The ones in the natural sea water, sp. gr. 1.0230.	(a)	−1.898 −1.987 −1.989 −1.900	−1.944
The ones which opened their shells after 45—50 hours in the sea water of sp. gr. 1.0070.	(b)	−1.067 −1.067 −1.062 −1.066	−1.066
The ones which did not open their shells in spite of being in the sea water of sp. gr. 1.0030 for 47 hours	(c)	−1.667 −1.667 −1.659 −1.661	−1.664
The ones which were kept open with wedges after being opened by the opening apparatus and put into the sea water of sp. gr. 1.0030 for 2 hours.	(d)	−1.117 −1.122 −1.120 −1.121	−1.120

即ち秋季に於ても夏季と同様比重 1.0030, 1.0050 及び 1.0070 の稀釈海水中に於て「アコヤガイ」個体は右３稀釈海水中最も濃度高き 1.0070 に於て最も早く死亡し，前報告に示した露出心臓に対する稀釈海水の影響結果と全く相反する事が再確認され，此の相反する結果は恐らく介殻の被害防禦作用如何に依る事と推察される。

依つて次の測定を行つた。

Ⅱ. 稀釈海水中に於ける「アコヤガイ」体液の氷点降下度に就いて

氷点降下度の測定には Backmann's Microthermometer を用い 2cc. の海水又は介体液をもつて測定した。介の体液の測定は軟体部を細切して乳鉢で磨砕し，ガーゼで抽出した体液を用いた。

先ず種々稀釈海水の氷点降下度を求めた（Table 2 参照）

次に海水比重 1.0230, pH 8.2 に於ける介体液をはじめ，種々稀釈海水中に於けるものゝ介体液を測定して Table 3 の様な結果を得た。

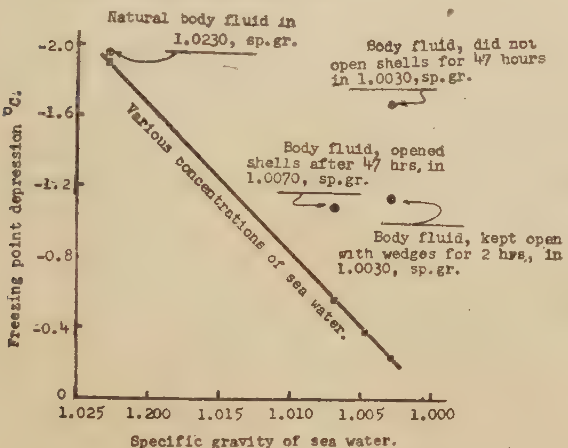


Fig. 1. Showing ther value Δ of various concentrations of sea waters and of body fluids of pearl oyster under those conditions.

Table 2 及び Table 3 の結果を図示し Fig. 1 を得た。

此の図に見る様に Table 2 の結果は諸稀釈海水と Δ 値とは直線的関係を示した，此の関係を基礎として Table 3 の結果を Fig. 1 に於いて観察して次の様な諸事実が推察される。即ち平常態海水中にあつた介体液の Δ は其の海水の Δ 値と近似的値であることがわかる。

次に比重 1.0070 の稀釈海水中に於いて 45～50 時間後開殻した介体液の Δ 値は平均 −1.066°C であり其の海水の Δ 値は平均 −0.531°C. で，此の場合介体液 Δ は其の存在した海水の Δ と比較して高い値であるが，然し平常海水中に於る体液 Δ −1.944°C. より著しく低い事が注目される。即ち稀釈海水が介体に大きく影響した事を示すものである。又比重 1.0030 に 47 時間はあつても閉殻し続けた体液の Δ は平均 −1.664°C で其の際の海水は Δ が −0.229°C で両値の差が −1.435°C あり，前測定値の差が 0.535°C であるのと比較すると此の場合の方が低比重の影響が遙かに少かつた事が認められる。そこで健康な「アコヤガイ」を開殻器で強力に開きクサビを入れ比重 1.0030 海水中に２時間放置後 Δ 値を測定したところ −1.120°C. の平均値を得た，此の値を比重 1.0070 中に 45～50 時間あつてついに開殻した介の体液の Δ 値 −1.066 よりも高いが比重 1.0030 中に於て閉殻し続けた体液 −1.664°C. よりも低く，且つ平常海水中の体液 Δ 値平均 −1.997°C. よりも著しく低い事が知られた。

考　　察

以上の実験結果に於いて平常海水中にある「アコヤガイ」体液の Δ 値が周辺海水の Δ 値と殆んど近似的であると云うことは極めて自然のことで，海産軟体動物に於いて A. Krogh (1939) も述べるところである。而して前報告に於いて見る様に稀釈海水中の露出心臓は比重の低い程早急に搏動減衰を来すに反し，個体の介に於ては当実験の範囲内に於いて低比重の方が生活力をより長く維持し得たと云う反対の結果である。本測定結果によつて比重 1.0070 に於いて 45～50 時間で開殻した介の体液 Δ が −1.066°C になり，1.0030

で 47 時間後でも閉殻していた体液 Δ が 1.664°C. で前者が後者より高比重にありながら値が低くなつたと云うことは比重 1.0070 では稀釈海水の大きな影響を受けて生命の危期に達せらるゝに，1.0030 では影響せられること少く為めに活力を維持し得たと解す可きものと考えられる。特に比重 1.0030 に於てクサビを以つて開殻され 2 時間放置された体液が −1.120°C で同じく 1.0030 中で閉し続けたものが −1.664°C で前値が後値より低いと云う結果から見ても比重 1.0070 のものが最も早く開殻したのは稀釈海水の体内浸入によるものであり 1.0030 比重に於いて 47 時間も生存を続け得たのは其の影響を可成り防ぎ得た結果でありこれは介殻の密な閉鎖によると考えられる。

実験中の観測によれば稀釈度の大きい海水に「アコヤガイ」を入れた場合は右殻周縁の軟弱部は左殻内に密に接着して入り込み稀釈海水浸入を防ぐ様な外観を呈することよりしても比重 1.0030 の場合は介殻閉鎖によりよく海水の浸入を防ぎ 1.0070 の場合は其の防禦不足に起因し閉殻能力を失い開殻に至ることが推定出来得る。これを更に換言すれば稀釈度大なる方が小なる方よりも介に対する刺戟をより大きく与え防禦を充分ならしむる結果と考えられる。

以上の諸実験は降雨による海水稀釈の影響とも関連して考えらる可きであるが，但し此の場合は極めて徐々に稀釈され刺戟が緩かに与えられ稀釈海水中に突然投入静置の場合とは自から差異がある可きものと考えられる。これに就いては更に後の報告を以つて明かにしよう。

終りに当り本研究を後援下された島村真珠養殖場，日本パール株式会社の諸氏並に日本真珠研究所長松井佳一博士に深謝の意を表する。

引 用 文 献

Krogh, A. : Osmotic regulation in aquatic animals. 1939, Cambridge.

アサリの産卵期について

安田治三郎・浜井生三・堀田秀之
（内海区水研）（名古屋大学教養学部）（東北海区水研）

A Not on the Spawning Season in *Venerupis philippinarum*

Jisaburo YASUDA, Ikuzo HAMAI, Hideyuki HOTTA

The spawning in *Venerupis phillipinarum* occurs twice a year, viz. in spring and autumn though the population maturity rate, defined by $R=(n_1A+n_2B+n_3C)/(n_1+n_2+n_2)$, where n_1 n_2 and n_3 are the numbers of individuals classified by degree of maturity of individual gonad with scores A=1, B=1/2 and C=0 respectively shons local divergence in season and magnitude. Results of culculation are as follows. (Showing maximum value of R and its season.

Tiba-Ken	late April, 0.62	from middle of Aug. to middle ef Oct,	0.56
Aiti-Ken	late May, 0.79	early Oct.	0.81
Kumamoto-Ken	late May, 0.90	from early Nov. to late Nov.	1.0

However, whether the vernal and autumnal spawnings are due to the same population or two different populations, remains to be solved in future

アサリの産卵期については既に千葉[1]，熊本[2]等で調査され，年に２回あることが報告されている。朝鮮では春から秋にかけて引続き生殖が行われるという[3]．筆者等（安田・堀田）は 1947 年愛知県宝飯郡塩津村地先産のものを調査し，春秋２回の産卵期を再確認した。その後，千葉，羽田，浦安等[4]において同様に年２回の産卵盛期が観察されている。これ等の諸調査結果を群成熟度により定量化することによつて成熟，産卵，休止各期の交替状況を量的に表わすことが出来た。ここにその解析結果について報告する。

調査方法

毎大潮日に成貝の殻長 27～50mm のアサリを採集して生殖巣の状態を調べた。生殖巣の成熟状態を次の３段階に分けた。

A――生殖巣は充満し内臓部及足部の表面を全体に掩つて乳白色を呈し，産卵又は放精を始めるか又は開始直後と思われるもので，卵は球形又は茄子形をなし個々に分離するもの。

B――生殖巣は中量又はそれ以下で内臓部の約 1/2 又はそれ以下を掩い乳白色を呈し既に産卵放精の相当進んだものか，或は成熟の途中にあると推量されるもの。

C――生殖細胞は殆んど無く，♀♂の判別困難なもの。

この*A*，*B*，*C*，にそれぞれ１，1/2，０の数値を与え，これに *A*，*B*，*C*，の各個体数 n_1，n_2，n_3，をかけて総個体数 $N=n_1+n_2+n_3$ で割つたもの，即ち

$$R=(n_1A+n_2B+n_3C)/N=(n_1+\frac{1}{2}n_2)/N$$

1954 年７月　　日受理

をもつて群成熟度 population maturity rate とする。R は 0~1 の値をとり，0の時は完全なる休止，1の時は 100%の成熟を意味する。従つてこの時系列曲線の極大附近がほゞ産卵放精開始期に当り，曲線の下降する間が産卵放精期，上昇する間が生殖巣増大期（成熟期），極小附近が休止期に当るものと考えられる。

結果と考察

調査の結果（表1）は明に成熟期が2回あることを示した（百分率の検定により各期の成熟個体の割合の差は危険率1%以下で有意）群成熟度の季節的消長を図示すると図1a となる。即ち成熟―産卵―休止の週期的変化が極めて明瞭である。これと比較するために千葉[1] 及び熊本[2] の調査結果から群成熟度を求めると図1の b 及び c となる。但し千葉では♀のみをとり（♂も殆んど同じ），生殖巣の状態の階級Ⅴ（卵球形に近く整い角張つたもの極めて少い）を A，Ⅱ（卵を形成せるも未だ個々に分離しない），Ⅲ（卵楔形で角張り不整形），Ⅳ（卵は角張つたものと梨形に稍整つたものと相半する），Ⅵ（卵の半を放出）を B、Ⅰ（卵を形成しない），Ⅶ（卵全部を放出）を C とし，熊本では成熟を A，未熟を B，皆無を C とした。

群成熟度の季節的変化は地方によつて異ると思われるが，又年次によつても異るであろう[4] 群成熟度を図1によつてみると大略次の様な成熟―産卵―休止の3期間の循環がみられる 。（数字は月，上中下は旬間）

Table 1. Composition of individuals with various Condition of gonad in *Venerupis philippinarum*. *A*: fully mature, *B*: discharged half or more gonad contents or half grown, *C*: immature

Date of observation			Number of individuals observed		Condition of gonad *A*		*B*		*C*	
April	28,	1947	61		8		53		0	
May	21,	〃	50		31		19		0	
June	7,	〃	34	235	19	67	15	158	0	10
July	7,	〃	40		6		34		0	
July	22,	〃	50		3		37		10	
August	2,	1947	24		0		22		2	
August	21,	〃	49	139	0	7	15	56	34	26
September	4,	〃	50		0		12		38	
September	25,	〃	16		7		7		2	
October	3,	1947	39		29		10		0	
October	27,	〃	38	188	18	50	19	130	1	8
November	18,	〃	50		2		48		0	
December	3,	〃	61		1		53		8	
January	12,	1948	50		8		34		8	
January	30,	〃	50	150	0	14	35	99	15	37
March	8,	〃	50		6		30		14	

群成熟度	上昇	極大	下降	極小	上昇	極大	下降	極小
期　間	成熟		産卵	休止	成熟		産卵	休止
千　葉	3上	4下	6上	7下		8中—10中	11上	
愛　知	3下	5下	7下	9中		10上	11下	
岡　山	4下	5上				11上	12下	
熊　本	4上	5下	7上～中	9上		11上—下	1中	
佐　賀	3上	5上中	7中	9上		10上—11上	12上	

即ち群成熟度の極大期は少くとも秋季に於いては千葉―愛知―熊本（岡山・佐賀）の順に少しずつ遅れる傾向があり，それに伴つて各期のずれがみられる。年次による差異を考慮しなければ充分ではないが、このずれは地方差と考えてよいだろう。この様な年2回の産卵週期を起す要因としては先ず環境条件の週期的変

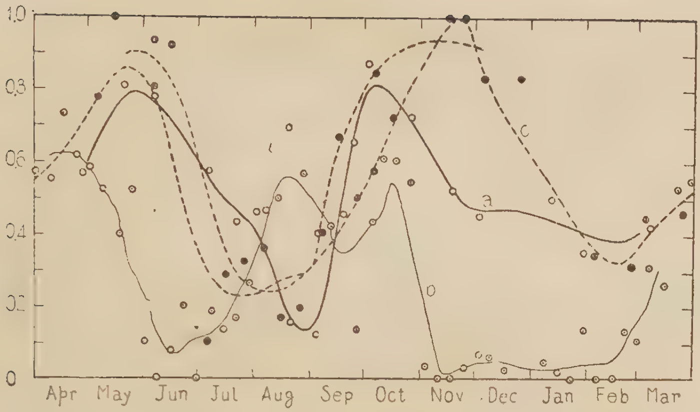


Fig 1. Seasonal change of population maturity rate.
a(○): Aiti-Ken, 1947-'48, b(◎): Tiba-Ken, 1931-'32,
c(●): Kumamoto-Ken 1939-'40.

化が考えられる適水温(千葉で産卵期 12～19°C といわれている）の存在がその要因の一つであることは容易に想像できるが，図１の資料からは必ずしも水温のみが制限因子であるとは断定し難い。

群成熟度の極大値の高さも亦同じ順で高くなつている。特に千葉の極大値の非常に低いことは注目される（生殖巣の状態ⅣをＡに組入れても高々 $R=0.8$ に過ぎない。又，幼貝を含まないことは材料が冬ものであつたことより知られる)。この様に低い極大は年２回の産卵期が同一の個体群に起るものでなく，春季に産卵期を有する個体群と秋季に産卵期を有する個体群との混在を想像せしめる。即ち図１は単峰型の曲線が２個合成されたものと解することが出来るからである。この様な２つの個体群の混合の割合によつて極大値の高低が起る事が考えられる。又，産卵期が２期あるため当然発生期を異にする２つの個体群が考えられ，これ等が成熟に達する時期に遅速のあることも想像せられる。（両者の量的構成比率の相違に就いては問題が残る)。しかし熊本の様に群成熟度が殆んど１に近い２つの極大を現わすものでは産卵期を異にする２つの個体群を仮定することは困難である。

群成熟度の大きさの相違は個体の成熟度を生殖巣の状態から量的に表現することの困難より来る観測の誤差から起る危険性も考えられるし，個体成熟度の階級区分の仕方の差異によるかも知れない。又，標本の採り方も，例えば干出時間を異にする場合又は発生時期（春季と秋季）を異にする場合の貝の成熟度は夫々相違するかも知れないので之等を充分吟味した採集が行われる必要があろう。従つて年２回の産卵要因の解明には標本抽出並びに観測の両面より一層精密な調査を必要とするであろう。

摘　　　要

アサリの生卵期は春秋２回で，地方により季節的ずれがある。群成熟度の極大値の高低にも地方差がある年２回の産卵期の要因について，同一個体群によるか，或は春及び各ゝ１回の産卵期を有する２つの個体群によるかの疑問が指摘された。

文　　　献

1) 千葉水試内湾分場：昭和５，６年度事業報告，27～30，(1933).
2) 池末彌：昭和 15～6 年度熊本水試事業報告，78～89，(1943).
3) 吉田裕：Venus，**5**，5，(1936).
4) 滝庸・相良順一郎：昭和 22，23 年度水試年報，(1949).
5) 安田治三郎：笠岡湾のアサリの産卵期，未発表
6) 田中彌太郎：日水誌，**19**，12，(1954).

海洋細菌に及ぼす銅の影響—I.
硫酸銅の生育抑制作用

多　賀　信　夫
(東京大学農学部水産学教室)

Studies on the effect of copper upon the marine bacteria—I. The depressing activities of copper sulfate upon the development of bacteria in sea water.

Nobuo TAGA

In 1943, WAKSMAN described the effect of copper upon the development of bacteria in sea water, and he isolated the specific "copper bacteria" that had a definite affinity for copper from sea water and surface film. The present author studied on the bacteriostatic or bacteriocidal effect of the various concentrations of copper sulfate upon the development of marine bacterial community in sea water. The results of the investigation is summerized as follows:

(1) When the copper sulfate dissolved into the crude sea water, the develelopment of marine bacteria was completely depressed in the conentration of 500 ppm. within three days. The addition of lesser amounts of copper sulfate than 200 ppm., however, retarded the bacterial development for only one or two days, and then this depressing effect was overcome after three days and the rapid development of bacteria resulted. (Table 1, 2)

(2) On the other hand, the addition of copper sulfate to the Reuszer's medium had the bacteriostatic or bacteriocidal effect upon the most of marine bacterial strains in the concentration of 300 ppm.. The specific "copper bacteria" isolated from sea water of Aburatsubo Bay, however, developed well in 400 ppm.. (Table 3, 4, 5) It might be suggested that the "copper bacteria" tolerate fairly well against copper, and as to the other strains, the Gram-negative strains seem to be slightly stronger than the Gram-positive ones, and among those the agar-digesting strains slightly weaker than the other Gram-negative ones.

(3) The addition of copper sulfate to the sea water medium influenced upon the viability of marine bacterial strains; as to the most of them, they seemed to be weakened to one-third of the normal condition in the concentration of 200 ppm., while as to the "copper bacteria" to two-thirds in 200 ppm., and to one-sixth even in 400 ppm.. (Table 6)

緒　　論

生物に対する微量の銅の害作用は，古く NAEGELI が微仂作用として発見した事であるが，これ以来有害生物防除に銅を用いる研究が多々なされて来た(2)。一方，更に微量だと却つて有効であり，これについても多くの生理学的研究がなされつつある。(1)(4)

1954 年3月26 日受理

銅の毒性を用いて海水中の有害附着生物の防除を行なおうとする試みは，船底塗料の面で多くの研究がなされて来たが，近時漁業の一大問題である漁網の微生物的汚損防止に関しても，硫酸銅の有効性が問題とされ研究されつつある。このような研究を行うにあたり，塗料面上等に形成される bacterial slime film [7]や漁網汚損の原因となる微生物等，海水中で種々の作用をなす海洋細菌の仂きが問題となつてくる。これ等海洋細菌に対する銅の影響に関する基礎研究としては WAKSMAN (1943) の研究があるにすぎず[5]彼は海水及び slime film 中に銅に対して特殊な性質を持つた銅細菌の存在を指摘している。

筆者は上述の事情を考え合せ，特に下記の諸点に留意して，天然海水中に生育している heterotrophic marine bacteria に対して硫酸銅が及ぼす影響を概観的に検討した。即ち（1）天然海水中及び培地中の海洋細菌群の生育に対して硫酸銅が如何なる影響を及ぼすか，（2）硫酸銅の添加が海水中に生育している個々の海洋細菌の viability にどう影響するか，（3）海水中に銅抵抗性の強い特殊な細菌群が存在すると言うがもしも本邦沿岸でも存在するとしたらこれ等はどのような性状を持つたものであろうか，等である。但し，（3）の事項については次報に述べる事にする。

実験方法及び結果

本実験に用いた天然海水は，すべて三崎油壷湾より随時採取した新鮮なもので，採水後6時間以内に細菌学的処理を行つたものである。

総菌数算定用の寒天培地には，海洋細菌の培養に最良とされる ZoBELL[6] (1941) の Medium 2216 を用いた。又銅添加のための基本液体培地には，天然海水又は REUSZER[3] (1933) の海水培地を用いた。更に海洋に広く分布生存し，銅と特殊な関係を持つように思われる銅細菌 (Copper Bacteria) の検出には WAKSMAN[5] (1934) の銅寒天培地を用いた。

ZoBell's Medium 2216

Poly-pepton	5.0 g.
Soluble ferrie phosphate (Merk)	0.1 g.
Agar	15.0 g.
Aged sea water	1.0 L.
(pH 7.6)	

Reuszer's Medium

Poly-pepton	1.0 g.
Glucose	1.0 g.
K_2HPO_4	0.05g.
Aged sea water	1.0 L.
(pH 7.6)	

Waksman's Mebium

Poly-pepton	1.0 g.
Glucose	1.0 g.
K_2HPO_4	0.05g.
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100.0 mg
Agar	15.0 g.
Aged sea water	1.0 L.
(pH 7.6)	

〔I〕 天然海水中に於ける海洋細菌の消長と特殊な銅細菌の出現

天然海水を入れる容器としては綿栓滅菌を行つた 150 cc エーレンマイヤフラスコを用意し，滅菌海水で 10 倍稀釈した新鮮な天然海水を各フラスコに 100 cc ずつ分注した。更に各フラスコ中には，0～1000 ppm になるように $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液を加え，23°C の Incubator 中に静置し，各容器中の生菌数の時間的消長は Medium 2216 を用い平板稀釈法により算定した。二，三の実験結果は Table 1 及び Table 2 である。

Table 1 に示した実験結果の如く，硫酸銅の添加量が 200 ppm までは，海洋細菌の生育が1～2日間抑制されているが，3～6日の間に菌数の急激な増加が見られ，それ以後は総菌数が次第に減少してゆくことが見られる。一方，海水中の硫酸銅濃度が 500 ppm.以上になると大体3日で普通の細菌相の発育が完全に阻止される。

更に Table 2 に示した実験では普通の細菌相の消長と共に特殊な銅細菌相の出現の消長をも観察したが（ ）中に示した数値がそれである。この菌は WAKSMAN (1943) が先に記載した如く，含銅寒天平板上に帯赤褐色のコロニーを形成するものである。総細菌数の増加の消長は前回同様であつた。しかし銅細菌の出現

Table 1. Fluctuation of marine bacterial population after different days in 100 cc. of fresh sea water incubated at 23°C. in flasks, each of which were added with various amounts of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Incubated period	Amounts of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ added (ppm.)				
	0	100	200	500	1000
Start	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
1 day	800,000	1,000	600	50	20
3 days	4,500,000	160,000	55,000	10	0
6 days	25,000,000	1,000,000	200,000	0	0
9 days	10,000,000	450,000	150,000	0	0
pH	7.85	7.70	7.60	—	—

Table 2. Influence of copper upon the marine bacterial population and the development of specific "copper bacteria". Experimented in the same condition as Table 1.

Incubated period	Amounts of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ added (ppm.)				
	0	100	200	500	1000
Start	500 (100)	500 (100)	500 (100)	500 (100)	500 (100)
1 day	700,000 (120,000)	50 (20)	10 (5)	5 (0)	0 (0)
3 days	2,100,000 (100,000)	75,000 (40,000)	35,000 (15,000)	0 (0)	0 (0)
6 days	13,500,000 (1,500,000)	400,000 (400,000)	400,000 (300,000)	0 (0)	0 (0)
9 days	950,000 (100,000)	5,000 (5,000)	2,000 (1,000)	0 (0)	0 (0)

Remarks: the numbers put in brackets represent the plate counts of typical red-brown colonies of "copper bacteria" developed on the Waksman's medium; the number of non-brackets represent the plate counts of total bacterial population.

の消長を見ると，銅含有濃度 100ppm. 海水に於て，6日目から9日目の期間に，特殊な銅細菌相は総細菌数の全体を占める程良好な生育を示す。

以上の実験結果から，もしも天然海水中に硫酸銅が混入された場合に，大体 500 ppm. 以上の濃度ではその附近に生存する海洋細菌相は2日乃至3日間で完全に生育が阻止されるが，一方 200 ppm. 以下の銅濃度では1～2日間は生育を抑制されていた菌相が，3日目以後には或る程度の銅抵抗性を有つた菌相の出現によりむしろ急増するものと思われる。しかし，この事実からただちに海洋細菌に対する銅の毒性濃度，即ち殺菌或いは静菌濃度を断定することは出来ない。何故なら，このような実験方法では硫酸銅溶液を海水中に直接注入するため，遊離した $SO_4^{=}$による海水の pH 降下が細菌の生育に及ぼす影響も考えられて，菌数の減少がはたして銅イオンの毒性だけのためでなかつたかもしれない。又海水が pH8前後の微アルカリ性強電解質溶液であるため，混入された硫酸銅液の銅イオンはその時の海水の物理化学的状態に従つて炭酸銅や塩化銅のような複雑なコロイド状銅化合物として瓶底に沈澱を形成するので，どの位の濃度の銅イオンが溶存しているか不明である，等の理由による。

以上のことを考慮に入れて次に静菌的及び殺菌的濃度を考察する実験を行つた。

〔II〕 個々の細菌株に対する硫酸銅の静菌的及び殺菌的効果

実験に用いた海洋細菌株は Table 3 に示した如く，Medium 2216 の平板により油壺湾の海水及び海泥より純粋分離した4菌株と，WAKSMAN の銅寒天平板上の帯褐色 colony より純粋分離した，いわゆる銅細菌 (copper bacteria) の1菌株である。

各菌株に対する銅の影響の判定には，Reuszer の液体培地を基本とし，これに $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 液を0～400 ppm. 加えた濃度の異る7段階の含銅液体培地を調製した。これら含銅培地は大体 pH 7.6 に調整し，綿栓試験管に 10 cc ずつ正確に分注した。滅菌後各培地は pH 7.3～7.7 に保たれ，それぞれ銅イオンの青色を呈して不溶性銅化合物の沈澱は認められなかつた。以上の如く調製した含銅培地に前述の供試菌株の海水浮游液 0.5 cc づつを接種し，23°C. の Incubator 中に 48 時間培養した。これらの実験結果は Table 4, 5 に示した如くである。

Table 3. Characteristics of marine bacterial strains used in the experiment. These strains were isolated from the sea water or bottom mud Aburatsubo-Bay.

Strains	Bacterial form	Gram stain	Colonies on plate	Sources
S_2	Small rod	−		Sea water
S_6	Small rod	−	Agarliquefying	
M_3	Rod	−	Agarliquefying	Bottom mud
M_4	Rod	+		
Copper Bacteria	Rod	−	Red-brown colony on copper medium	Sea water

Table 4. Bacteriocidal or bacteriostatic properties of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ upon the strain S_2. S_6 of marine bacteria and the specific "copper bacteria". Incubation: 23°C., 48 hours.

Concentrations of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in Reuszer's sea water medium	Strains of marine bacteria used.		
ppm.	S_2 (Gram −)	S_6 (Gram −)	Copper Bacteria (Gram −)
0	12,000,000		25,000,000
10	8,800,000		25,000,000
50	6,900,000		23,000,000
100	6,400,000	850,000	21,000,000
200	2,000,000	27	11,000,000
300	9	0	5,800,000
400	90	0	1,900,000

Remarks: bacterial numbers were represented with the duplicate plate counts of the Medium 2216 (ZoBell's) by means of dilution method.

Table 4 は培養 48 時間後，含銅培地 1cc. 中に増殖又は生存し得た生菌数を常法の平板稀釈法によつて求めたものである。寒天液化性の供試菌株 S_6 に対しては，硫酸銅濃度 300 ppm. が完全な殺菌的効果を示し，菌株 S_2 に対しては 300～400 ppm. の濃度で静菌的効果が見られた。しかし菌株 S_2 に対する静菌効果を見ると，300 ppm. 培地に於けるより，400 ppm. 培地に於てむしろ多数の生菌数が発見される。このような原因については，一応実験的誤差と細菌株の銅に対する変異性とが考えられるが，これについては今後の研究に待ちたい。

銅細菌は硫酸銅濃度 100 ppm. までは無銅培地とほとんど変りない生育を示し，400 ppm. に於ても尚良好な発育を示し，かなり強い銅抵抗性を保持するように思われる。

Table 5. Growing states of some marine bacterial strains cultured in the Reuszer's sea water media containing various amounts of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Incubation: 23°C., 48 hours.

Strains	Concentrations of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ppm.) 0	10	50	100	200	300	400
S_2 (Gram −)	+++	+++	+++	++	+	−	−
S_6 (Gram −)	+++	+++	+++	++	(+)−	−	−
M_3(Gram −)	+++	+++	++	+	(+)−	−	−
M_4(Gram +)	+++	+++	++	+	−	−	−
Cop. Bact. (Cram −)	++++	+++	+++	+++	++	++	+

Remarks : +……represents the glowth ratio of bacteria by the visual turbidity caused by the bacterial growth,
−……represents the non growth of bacteria.

Table 5 は肉眼的に観察した各供試菌株の含銅培地中に於ける発育状態であるが，この結果からも硫酸銅濃度が普通 300ppm. の菌株に対しては完全な静菌又は殺菌作用を持つていることが推定される。更に海水又は海泥から分離されたこれら 5 菌株を比較すると，グラム陽性菌はグラム陰性菌よりも，又寒天液化分解菌株は普通菌株よりも幾分銅抵抗性が弱いように思われる。

Table 6. Influence of copper upon the viabilities of variour strains of marie bacteria cultured in the Reuszea's sea water medium added with various amounts of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Incubation : 23°C., 48 hours.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in media(ppm.) \ Strains	pH value decreased in cultureed medium: Cop. Bact.	S_2	S_6	M_3	M_4	Initial value of pH in medium
0	0.6	0.3	0.6	0.6	0.8	7.7
10	0.5	0.3	0.5	0.4	0.6	7.6
50	0.5	0.2	0.4	0.4	0.6	7.5
100	0.5	0.2	0.3	0.2	0.4	7.5
200	0.4	0.1	0.0	0.2	0.1	7.5
300	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	7.3
400	0,1	0.0	0.0	0.0	0.0	7.4

Remarks : the mode of bacterial viabilities was estimated by the decrease of pH of each medium.

〔Ⅲ〕 個々の細菌株の viability に対する硫酸銅の影響

細菌の外部環境に対して仂く生活作用の強度，即ち菌の viability が硫酸銅濃度の増加に伴つてどの位減少するかを，前述と同様の供試菌株を用い，培地の pH 変化を指標として観察した。その結果は Table 6 に示した。

供試 5 菌株についての結果を総括的に見ると，一般に海洋細菌の viability は硫酸銅濃度が 200ppm. になると平常の 1/3 に弱められ，300 ppm. 以上では全然 viability を失う。しかし銅抵抗性の強い銅細菌は 200 ppm. に於て 2/3 に弱められるが，400 ppm. に於てもなお 1/6 の viability を保持していることが判

明した。このことから推定して，実際に現場海水が銅化合物で少々汚濁されても，硫酸銅濃度にして 400 ppm. までは細菌の生活力が尚保持されているから，その附近の水域の水界代謝はこのような銅細菌が生育している限り，細々ながら大した影響を蒙らずに行われてゆくものと考えられる。

結　論

（1） 天然海水中に於ける海洋細菌群の生育は，500 ppm. の硫酸銅が溶入されると，大体 2 ～ 3 日後に完全に阻止される。しかし 200 ppm. 以下の硫酸銅が溶入された場合には，1 ～ 2 日間は細菌群の生育が抑制されているが，3 日以後になると細菌群の急激な増殖が見られる。

（2）海水又は海泥から分離された 4 種の海洋細菌株の銅抵抗性試験の結果では，培地中 300 ppm. の硫酸銅が静菌的或いは殺菌的効果を持つていた。しかし，海水から分離された銅と特殊な親和性を持つ銅細菌株（copper bacteria）は銅抵抗性も強く，400ppm. の硫酸銅培地にも良好な生育をとげ，恐らく 500ppm. の硫酸銅に対しても抵抗性を持つものと思われる。

（3） 海洋細菌の供試 5 菌株を比較すると，グラム陽性性菌はグラム陰性菌よりも，又寒天分解菌は普通菌株よりも多少銅抵抗性が弱いように思われる。

（4） 一般に 200 ppm. の硫酸銅の添加によつて．海水培地中に生育する海洋細菌株の viability の強さが平常の $^1/_3$ 以下に弱められる。一方，銅抵抗性の強い銅細菌は 200 ppm. に於て $^2/_3$ の，又 400ppm. に於て尚平常の $^1/_6$ の viability を保持していた。

本研究に当り，終始御指導を賜つている松江吉行，新崎盛敏両博士に深謝する。なお，本研究費の一部は文部省科学研究費に依つた。

文　献

1） 麻生博士喜寿記念会編：″土壌肥料新説″，1 版，養賢堂，東京，（1952）pp. 196～203.
2） Arthur D. Hasler：Trans・Wis・Acad・Sci.，**39**，97～103（1949）.
3） H・W・Reuszer：Biol・Bull.，**65**，480～497（1933）.
4） 板村　徹：″生物学綜報（第二輯）″，丸善，東京，（1949） pp. 79～167.
5） S・A・Waksman *et al*：Jour. Man. Res.，**5**（2），136～152（1943）.
6） C・E・ZoBell：Jour. Mar Res.，**4**（1），42～75（1941）.
7） C・E・ZoBell：The Collecting Net，**14**（5），（1939）.

サンマ尾端の黄色々素について（予報）

長 倉 克 男
（東北海区水産研究所）

On the Yellow Pigments on the Basis of the Caudal Fin of Saury, *Cololabis saira*. (Preliminary report)

Katsuo NAGAKURA

The yellow pigments extracted from the basis of the caudal fin of saury, *Cololabis saira*, have been examined.

Considering their solubilities in solvents, and the colour reactions by acids, the pigments are supposed to belong to carotenoids. From the unsaponifiable part, three pigments were separated by means of chromatography on alumina, and the absorption spectra of the solutions in n-hexane were measured, and the results shown in Table 2 and Table 3 were obtained.

緒 言

サンマ尾端に屡々鮮明な黄色々素が附着している事は以前より知られていたが，此の俗に大漁サンマと呼ばれる着色サンマについての生物化学的研究，又その資源学的意義は未だ明らかにされていない。

東北海区水産研究所に於るサンマ研究の一環として，先づ此の色素の本体につき研究を行つた。

未だ純粋な結晶として得る事が出来ず，従つてその性質，構造等も不明であるが現在迄に得られた２，３の知見を予報として報告する。

実 験

色素の附着は肉質部末端，尾鰭に囲れた部分に見られ，特に著しい場合は鰭条に迄及んでいる事がある。真皮（Dermis）と肉質（Muscle）の間に油状に存在するものと思はれる。

1. 抽 出

尾鰭をつけたまゝ着色部を切り取りアセトンにて抽出濾過，脱水後溶剤を溜去し約 100 尾の着色尾端より 0.2g. の橙黄色油状物を得た。

尚本実験を通じ溶剤の溜去には，温度 30°C 以下．炭酸ガス気流中で行い，処理中の変化を避けた。

2. 溶 解 性

石油エーテル，エーテル，クロロフォルム，ベンゾール，二硫化炭素，ピリヂン，ベンヂン，四塩化炭素，エチルアルコール，メチルアルコールに易溶。

3. 呈 色 反 応

橙黄色油状物のエチルエーテル溶液の各種濃酸による呈色反応，及び油状物のクロロフォルム溶液と三塩化アンチモンのクロロフォルム溶液の呈色反応は Table 1の如くである。

1954 年７月 14 日受理（印刷費負担）
* 東北海区水産研究所業績 第39 号

Table 1. A. Colour reaction by conc. acids in ethyl-ether solution

Conc. H_2SO_4	Greenish-blue⟶blue⟶reddish-brown
Conc. HNO_3	Light blue⟶greenish-blue (Occurrence of reddish fume.)
Conc. HCl	No reaction
Formic acid (80 %)	No reaction
Acetic acid anhydride+conc. H_2SO_4	Blue⟶light reddish-brown

B. Colour reaction by antimony trichloride in chloroform solution.

Deep blue

4. 分　離

色素の石油エーテル溶液を5%アルコール加里を以て2昼夜冷鹼化、不鹼化部を分離し，5%苛性加里液（60%エチルアルコール中），次に水で洗滌，90%メチルアルコールを以て分別抽出すれば色素は全部メチルアルコールに移行する。更に水を加え石油エーテルと共に振り，メチルアルコール中の色素を石油エーテルに移行せしめ，脱水，濃縮する。吸着剤として科研KK1.アルミナを使用，20%エーテルを含む石油エーテルを展開剤としてTable 2の如き3つのフラクションを分離した。

Table 2. Chromatographic separation of the pigments

Fraction no.	Description	Absorption spectrum maxima in n-hexane (mμ)
1A	Yellow	440-444, 470
1B	Yellow	440-444, 470
1C	Red	420-426

1A，1C の各フラクションは微量の為更にクロマトグラフによる精製が出来なかつたが，1Bは更にアルミナ吸着を行い Table 3の如き結果を得た。

Table 3. Chromatographic separation of 1B fraction

Fraction no.	Description	Absorption spectrum maxima in n-hexane (mμ)
2B	Yellow	415-418, 440, 468

考察及び摘要

1. サンマ尾端の黄色々素を抽出し溶解性，呈色反応，吸収スペクトルを測定した。
2. 溶解性・呈色反応等よりカロチノイドに属する色素なる事を推定した。
3. クロマトグラフにより不鹼化部より3種の色素を分離したが，此の中1A，1Bの2フラクションについては1A部が微量の為十分検討し得なかつたが，その極大吸収の位置より判断して，互に異性体の関係にあるのではないかと思われる。

尙3種の吸収帯の測定により既知カロチノイドの何れに属するかを見る予定であつたが、従来の測定値は二硫化炭素に溶解しての値が多く，その点比較が出来なかつたが，ヘキサン溶液中に於る既知カロチノイドの何れの吸収帯にも該当するものなく，之等の点を更に引續いて検討する積りである。

本研究に当つて東北大学土屋教授に御指導を頂き，御校閲を御願いした。又吸收スペクトルの測定は農林省輸出食品検査所の塩釜支所蛯子技官・今井技官の御好意によつた。併せて深甚なる謝意を表する。

漁網防腐の研究—III.
ナフテン酸金属塩による漁網の防腐

福田博業・樋口俊昭
(宮崎大学農学部水産学科)

Studies on Antisepsis of Fishing Yarns.——III.
Antiseptic Treaments with Cu-naphthenate and Others.

Hironari FUKUDA and Toshiaki HIGUCHI

Antiseptic treatments of fishing cotton yarns with the Cu-naphthenate and other metallic salts of naphthenic acid were carried on by two-bath method: firstly treated with 1, 5, 10, 20, or 50% soln. of naphthenic acid in 0.5～1% ammonia and then dipped in 5% soln. of metallic salts, such as Cu, Hg, Zn, Al salts. Effectivness of these treatments are shown in Fig. 1～4 and Table 1. and summarized as follows:

Hg and Cu-naphthenates are most effective, and practically 10～20% solns. of naphthenic acid in the 1% ammonia were applied to the yarn, and nextly fixed in the 5% metallic salt soln. Application of Cu-naphthenate, accompanied by Cu_2O, is more effective than the simple treatment with Cu-naphthenate.

緒　　言

漁網防腐の方法を類別すると次の4方法に大別される。

1. 水溶性の防腐染料溶液をもつて処理した後，定着して不溶性となす方法。例，カツチ・重クローム酸カリ
2. 非水溶性の防腐性顔料の懸濁液をもつて処理した後，耐腐性の結着剤をもつて繊維間隙に固定する方法。例，亜酸化銅—ポリビニール（前報参照）
3. 非水溶性の防腐剤そのものによつて処理する方法。例，コールタール
4. 非水溶性の防腐剤を水以外の溶剤に溶解して糸を処理して後，乾燥して固定する方法，例，硅素樹脂（ストーミーウエザー）

著者は前報において亜酸化銅を防腐剤としポリビニール（P.V.A., P.V.C.）を結着剤とする漁網の防腐方法（類別(2)の方法）について報告したが，本報に於ては石油の高温溜分として得られるナフテン酸を主防腐剤とする漁網の防腐方法（類別の(4)に属する方法）について報告する。

既に天然繊維漁網より化繊漁網へ急激な切換の行われつつある業界の現況よりすれば，既に時期を失したかの感がないでもないが，本研究は文部省綜合研究費による『漁網の研究』の一部として行われたものであるから，玆に報告して謝意を表する。

実験と結果

1. 糸の処理方法

試験糸は前報と同様に綿糸 20 番手 15 本3子を用い，10 本×20 束を1組として処理した。

1954 年3月 29 日受理

Table 1, Effectivness of various antiseptic treatments for the cotton yarnse.

No.	Treatments \ Days of exposed	Residual tensil strength (kg) 0	20	40	60	80	100	120	140	190	Maintenance of initial tens. str. in days.	Days resq. for 1/2 reduction of tens. str.	Months for usability
0	Control, non-treated	8.89	9.12	7.50	0						24	48	$1^2/_3$
1	〃 2%cutch-1%$K_2Cr_2O_7$	8.37	8.90	7.93	6.16	2.00	0				38	70	$2^1/_3$
2	〃 Coal-tar	7.29		7.71	7.72	6.55	4.50	2.50	0		68	109	$3^2/_3$
3	〃 5%Cu_2O-15% P.V.A.	8.27		8.37	8.26	7.83	6.80	4.74	3.81	2.96	67	128	$4^1/_3$
5	〃 5%Cu_2O-15% P.V.C.	8.38		8.80	8.37	8.92	8.31	6.87	4.29	4.03	88	146	5
18	5%N.A.-5%$Cu(NO_3)_2$	7.45		8.18	7.89	5.09	3.85	1.64	0		66	100	$3^1/_3$
19	5%N.A.-5%$ZnSO_4$	8.40		8.03	5.50	2.14	0				30	69	$2^1/_3$
20	5%N.A.-5%$Hg(NO_3)_2$	8.15		8.25	8.09	6.24	2.51	0			54	90	3
21	5%N.A.-5%$Al_2(SO_4)_3$	8.37		8.00	6.88	1.50	0				30	74	$2^1/_2$
11	1%N.A.-5%$CuSO_4$	8.45		8.82	8.37	5.83	1.59	0			50	89	3
13	5%N.A.- 〃	8.63		8.60	8.57	6.37	4.33	3.21	0		56	112	$3^2/_3$
14	10%N.A.- 〃	7.69		8.69	9.12	8.58	6.09	4.65	2.80	0	91	131	$4^1/_3$
15	20%N.A.- 〃	7.90		8.55	7.52	7.32	6.44	5.67	4.12	2.67	64	145	5
16	50%N.A.- 〃	7.05		7.13	6.97	7.35	6.28	6.05	5.96	4.11	60	210	7
17	100%N.A.- 〃	7.44		7.48	6.24	5.45	4.45	4.05	3.43	4.91	40	130	$4^1/_3$
7	5%Cu_2O-5%N.A.-5%$CuSO_4$	7.08		8.02	7.09	6.19	3.53	2.19	3.28	0	66	105	$3^1/_2$
8	10%Cu_2O- 〃 - 〃	8.09		8.80	8.50	7.65	6.62	4.79	3.28	0	78	128	$4^1/_3$
9	5%Cu_2O-20%N.A.-5%Cu-acet.	7.35		8.03	8.64	8.05	7.33	7.13	6.33	4.89	116	196	$6^1/_2$
10	10%Cu_2O- 〃 - 〃	7.59		8.02	8.45	8.48	8.23	7.85	7.35	6.54	132	234	$7^2/_3$

N.A.……naphthenic acid

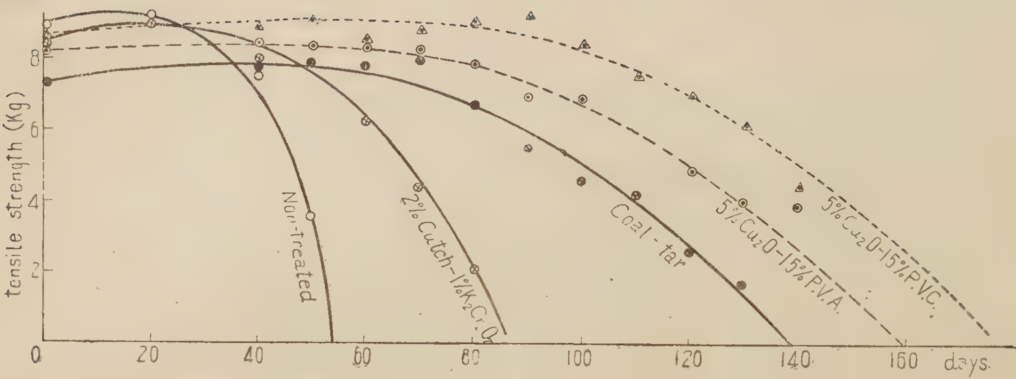


Fig 1. Change of residual tensile strength of the controls.

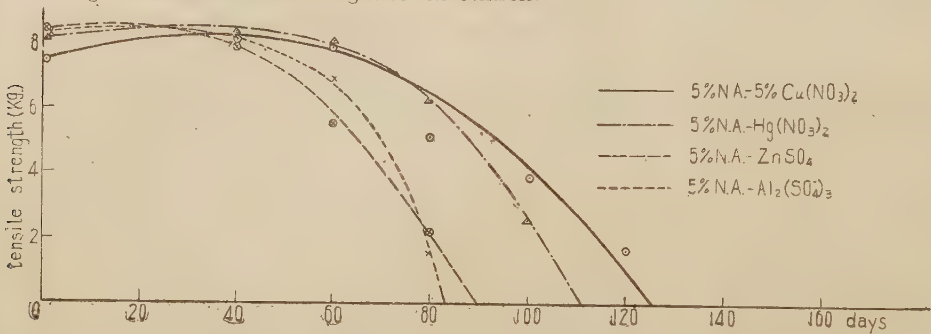


Fig 2. Change of residual tensile strength of the yarns, treated with naphthenates of Hg, Cu, Zn or Al.

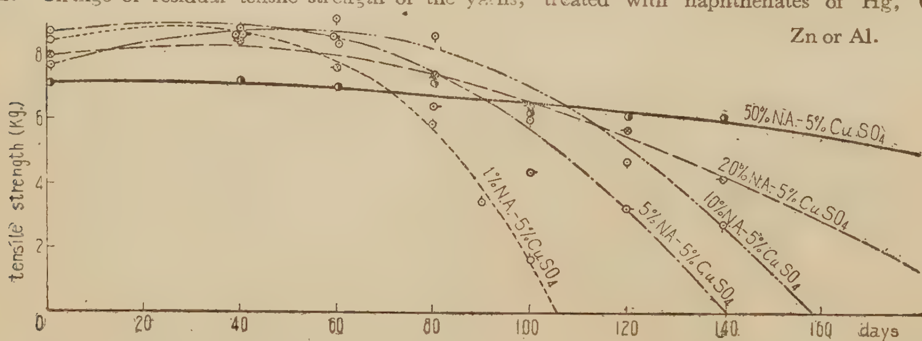


Fig 3. Change of reridual tensile strength of the yarns, treated with Cu-naphthenate in various concentrations.

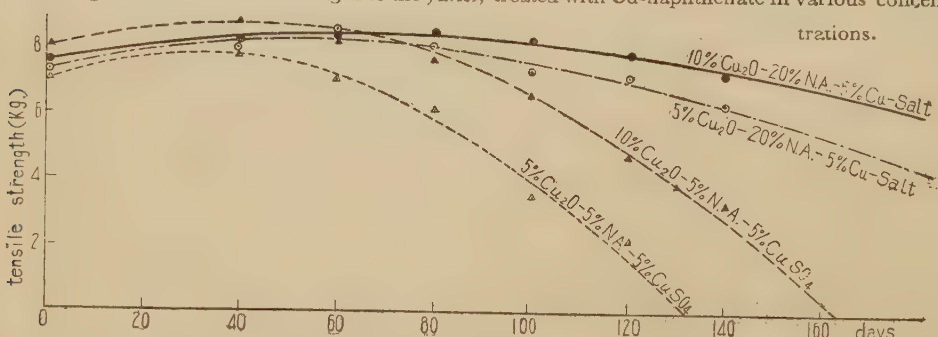


Fig 4. Change of residual tensile strength of the yarns, treated with Cu-naphthenate accompanied by Cu20.

ナフテン酸金属塩による防腐処理は主として二浴法によつた。即ちナフテン酸を有機溶剤又は無機溶剤（0.5～1%NH_4OH）に溶解し、これを第一浴として素糸重量の略等量を加え，10～30 分間浸してから引揚げて乾す。次に固定液として第二浴（金属塩溶液）中に少くも数時間浸してから水洗し乾燥する。用いたナフテン酸溶液（第一浴）の濃度は 1，5．10，20，50 %とし，固定に用いた重金属塩溶液（第二浴）は水銀，銅，亜鉛，アルミニウム等の塩化物，硫酸塩，硝酸塩，醋酸塩の夫々5%溶液を用いた。

尚試験の対照として，従来のカッチ染，コールタール染の他に，前報に於て可なり優秀と認めた亜酸化銅ポリビニールラテツクス（P.V.A.，P.V.C.）処理を施したものを対照として比較した。

Ⅱ，浸漬試験の方法。

処理した漁網を各組並列して木枠に展張し，水面下に水平に浸漬し，10 目日毎に抗張力及び伸度を測定し，各組毎に 10 糸の平均値を以て残存強度とした。

浸漬の場所は宮崎市内の淡水池と，館山市東京水産大学館山実習場地先の館山湾内とであつた。

浸漬の期間は 1953 年 5 月以降の約 7 ケ月間であつたから，水温の変化は夏を経て冬に及んでいる。

Ⅲ，結　　果

淡水池に浸漬した場合の残存抗張力の変化を Table. 1 並に Fig. 1～4 に示す。

考察と要約

以上の結果についてみると，ナフテン酸金属塩による漁網の防腐は著しく有効であつて，適当な防腐剤と併用されるならば十分に実用し得るものと認められる。これを対照に比較してみてもその処理方法を工夫するならば，数ケ月間有効日数を維持することは可能と考える。これを要約すれば次のことがいわれる。

1. ナフテン酸金属塩のうち，水銀塩と銅塩とが優秀である。
2. 使用するナフテン酸の濃度は 10～20% が実用上適当と思われる。
3. ナフテン酸の溶剤としては，有機溶剤よりも無機溶剤特に 0.5～1% アムモニア水が実用的で効果がよい。
4. ナフテン酸を定着するには二浴法によるのがよい。この場合，第一浴（ナフテン酸溶液）には常温で 10～30 分でよいが，第二浴（5% 金属塩溶液）には数時間浸漬する必要がある。
5. ナフテン酸銅のみを単用すると或時期（2～3ケ月）に急に弱化する傾向があるが，これに亜酸化銅による前処理を併用すると，その効果が著しく持続される。
6. ナフテン酸塩処理を行つた場合には，ビニールの様な結着剤による処理はその必要がないものと考える。

尚館山湾内において海漬した結果は，盗難のため資料を失つたので玆に報告し得ないが，この海漬試験は予め電気洗濯機により十分に機械的操作を加えてから浸漬したのであつたから，その防腐効果は上記のように顕著ではなかつた。

終りにこの研究を行うに当り終始御支援を戴いた東京水産大学岡田郁之助教授に対して深甚の謝意を表する。

かまぼこの足について—III.
品評結果と測定値

志水　寛・清水　亘・池内常郎
（京都大学農学部水産学教室）

Studies on Jelly-strength of *Kamaboko*—III.
Comparison of Jelly-strength Judged by Senses and Measured by Gelometer

Yutaka SHIMIZU, Wataru SIMIDU and Tsuneo IKEUCHI

The quality of the *Kamabokos* which were participated in an exhibition was compared with reference to the jelly-strength between judgment by the human senses and that measured with our gelometer (1). And the results obtained were found to be good agreement with each other.

Some discrepancies of the results between the professional judges and our laboratory workers appear to be largely due to the damage of the goods owing to the lapse of time for transportation during the arrival to our laboratory from the exhibition. The discrepancies of the results between the judgment by the senses and the figure measured with the gelometer appear to be partly due to the difference in the way of pulling out of samples either from length or from width. These discrepancies have been generally found among the goods of poor qualities.

私等はさきに[1]かまぼこの足の強さが破断応力及び破断伸張によつて表わし得ることを考察し，計算式を提示した。たまたま（1953 年 11 月）第 6 回全国水産煉製品品評会が開催されたのを機会に出品 34 種を入手し，五官鑑定の結果と計算値とを比較した。

出品の審査日から試験までに約 2 週間を経過し，その間冷蔵処理を施したけれども，東京から研究室（舞鶴）までの輸送途上でかなり悪変していたので，ネトを洗滌し，再蒸煮して実験に供した。著者らを含む研究室員 10 名が五官によつて 10 点満点で採点し，一方第 1 報に記載したゲロメーターによつて測定した結果から，足の強さを計算した。その結果は表及び図に示す通りである。表には 10 名の鑑定者の平均値，著者の 1 人の単独評点，及び品評会における審査の結果（10 名の平均値）を掲出したが，図には品評会の審査結果を省略した。

結果の考察

10名の研究室員の平均値と著者の 1 人の結果とはかなりよく一致しているが，強足品は平均値がやや低く反対に弱足品（特に No. 17）はやや高くなつている。それは平均値が採点数字の中心へ集約されるためと著者の 1 人の採点の幅が広いためであろう。中には 2～3（例えば Nos. 8, 18, 23, 25）はかなり一致しないものがあるが，何れも弱足品である。弱足品には澱粉の混入が多く，澱粉の感触が品評結果を誤まらせるためであろうか。

結果は品評会における専門審査員の平均値ともかなりよく一致しているが，開きの大きいものもあり，ま

1954 年 3 月 24 日受理

Table 1. A comparison of the jelly-strength of the *Kamaboko* judged by the human senses and that mesaured with our gelometer

(Asterisks mark the discrepancies)

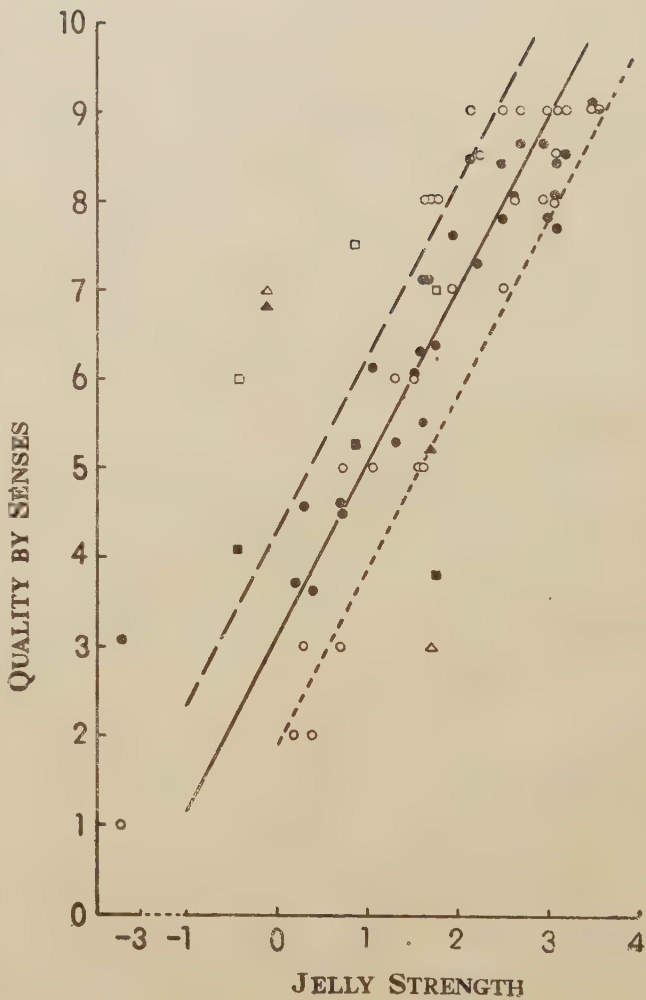
No.	Locality	Average marks by 10 judges	Marks by one of authors	Average marks by professional judges	Breaking stress ($g/cm^2 \times 10^3$)	Breaking strain ($\triangle l/l_0$)	jelly-strength
1	九　州	8.66	8	8.7	1.82	1.57	2.91
2	近　畿	8.41	9	9.4	1.67	1.46	2.43
3	四　国	8.41	9	8.7	2.04	1.54	3.03
4	東　北	6.33	5	8.4	1.26	1.29	1.54
5	東　海	8.44	9	9.2	1.66	1.34	2.11
6	東　北	3.70	2	6.3	1.20	0.96	0.19
7	関　東	7.65	8.5	8.5	1.93	1.57	3.03
8*	中　国	5.20	3	6.9	2.01	1.13	1.71
9	九　州	6.10	6	7.9	1.30	1.30	1.52
10	四　国	9.00	9	8.7	2.32	1.63	3.49
11	九　州	7.57	7	8.6	1.55	1.32	1.92
12	近　畿	8.1	8	9.3	1.85	1.44	2.60
13	九　州	7.8	7	8.8	1.65	1.47	2.47
14	近　畿	7.1	8	8.5	1.50	1.23	1.62
15	近　畿	7.1	8	7.7	1.24	1.36	1.64
16	近　畿	4.6	3	6.3	1.46	1.00	0.71
17	関　東	3.1	1	6.1	0.72	0.55	-3.22
18*	九　州	4.1	6	7.8	1.01	0.90	-0.40
19*	近　畿	6.8	7	8.9	1.08	0.94	-0.10
20	近　畿	9.1	9	9.3	2.30	1.61	3.45
21	近　畿	8.1	8	8.4	1.92	1.59	3.05
22	九　州	4.5	5	7.1	1.16	1.12	0.73
23*	九　州	3.8	7	8.6	1.57	1.26	1.76
24	九　州	6.4	8	9.0	1.75	1.20	1.76
25*	九　州	5.3	7.5	8.2	1.16	1.15	0.86
26	九　州	5.3	6	7.1	1.18	1.26	1.31
27	関　東	8.6	9	8.9	1.80	1.48	2.63
28	四　国	7.8	9	8.0	1.57	1.45	2.94
29	九　州	5.5	5	7.4	1.54	1.21	1.58
30	九　州	7.3	8.5	—	1.63	1.38	2.19
31	中　国	3.6	2	5.2	2.51	0.71	0.37
32	四　国	8.5	9	9.1	1.87	1.66	3.17
33	東　北	4.6	3	6.6	1.04	1.06	0.32
34	近　畿	6.1	5	7.7	1.05	1.27	1.06

た一般に専門審査員の評点が高くなつているのは，品評会当時の製品は新鮮であり，研究室に到着した時には品質が低下し，中には中心部まで腐敗したと思われるものもあつたので，むしろ当然であろう。特に Nos. 4, 6, 8, 16, 17, 18, 23, 31, 33 等は非常に悪変しており，恐らく腐敗していたと思われる。これらの多くは弱足品である。

これらの結果を計算値と比較してみると，概ね一致している。しかし中に非常に桁外れのものがあり，例えば No. 8 は計算値が過大，No. 9 は過小である（図中三角で示す)。また著者の1人の採点と 10 人の平均値との差の大きい Nos. 18, 23, 25 (図中四角で示す）は亦計算値からも遙かに外れている。これらはあまりに差が大きく，或は操作中番号の入れ違いかとも思われるが，或はまたあとで気付いたのであるが，普通には試料をかまぼこの長さの方向に抜くべきであるのに，試料が少いために長軸に直角の方向に抜いた場合もあつて，そのための誤差もあろうと思われる。

しかしこれらをも含めて実際起り得る誤差としても，偏差の大きい例はその数が極めて少く，一般の例では五官鑑定の結果と計算値とはかなりよく一致している。

（本研究は文部省科学研究費による業績の一部である。



The ralation between the jelly-strength measured with the gelometer and the quality judged by the senses.
Where; black: judgment by 10 judges (average value), unshade: judgment by one of authors.

文　　献

1) 志水寛・清水亘：日水会誌., 19(4), 596, (1953).

かまぼこの足について—IV. 塩類の影響（その1）

志水　寛・清水　亘・池内常郎
（京都大学農学部水産学教室）

Studies on Jelly-strength of *Kamaboko*—IV. Influence of Salts (1).

Yutaka SHIMIZU, Wataru SIMIDU, and Tsuneo IKEUCHI

We heve studied on the influence of three kinds of alkali-metal chloride on the jelly-strength of the *kamaboko*. The results obtained are summarized as follows :

(1) The jelly-strength becomes larger with the increase of the concentration of these salts, although the value more or less fluctuates as shown in the accompaning figures ; the value, however, decreases when the concentration of the salts exceeds about 1.8 molars.

(2) The tenderness of the *kamaboko* seems to be increase accompanied by the increase of the jelly-strength.

(3) It is most probable that the jelly-strength arises in intensity with the increase of the solubility in the salt solutions of the protein in the material fishes.

かまぼこは魚肉に食塩を加えて擂潰し，魚肉蛋白の食塩水溶液即ち蛋白ゾルを作り，それを加熱凝固せしめたものである。その際足が形成される。従つて足は食塩の濃度や夾雑物としての種々の塩類に影響されることは明かである。

本報では食塩及びそれと同族のアルカリ金属塩について足に及ぼす濃度の影響を観察した。

実験及び実験結果

NaCl, KCl, 及び LiCl をトビウオの擂身（水分 82 %）に種々の濃度に加えて成形し，坐りの影響を避けるため正確に 40 分間室温に放置した後，100°C で 20 分間蒸煮し，1夜放冷してから破断応力，破断伸長及びヤング率を測定し，その結果から足の強さを計算した。その結果は Figs. 1～4 の通りである。

破断応力，破断伸張，及び足の強さの曲線は同じような傾向を示し，濃度の増加につれてそれらの値が増加するが，ある限度を越すと再び下降する。即ち極大値をもつのであるが，その極大値に達するまでにもいくつかの山と谷が見られる。

大きい山における塩の濃度は 1.4～1.8 （イオン強度）にわたつて，塩の種類により多少異るが，小さい山は何れも 0.6 附近である。更に不明瞭ながら 0.25 附近にも小さい山が存在するようにみえる。

ヤング率はこれと全く逆で，応力，伸長，及び足の強さの山のところがヤング率では谷に変つている。詳しく見ればヤング率の方はいくらか塩濃度のうすい方へずれてはいるが，大体において対称的である。

要するにこれらの値は塩濃度に単純に従わないで，曲線上にいくつかの極大点及び極小点をもち，そして

1954 年3月 24 日受理

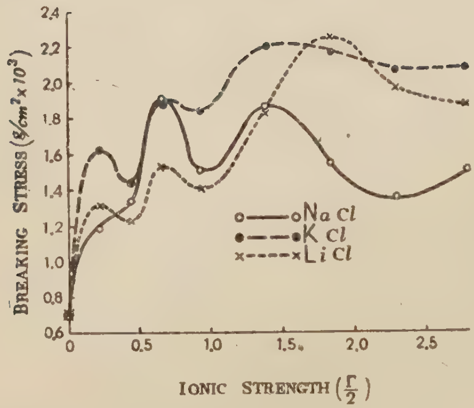


Fig. 1. The relation of the breaking-stress of the *kamaboko* to the concentration of the alkali-metal salts.

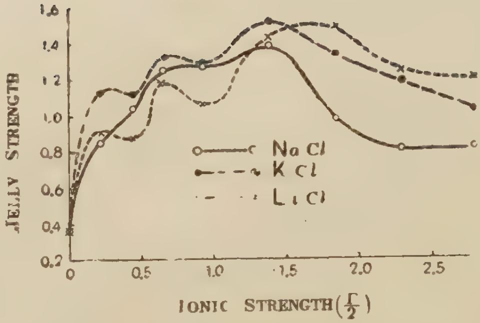


Fig. 2. The relation of the breaking-strain of the *kamaboko* to the concentration of the alkali-metal salts.

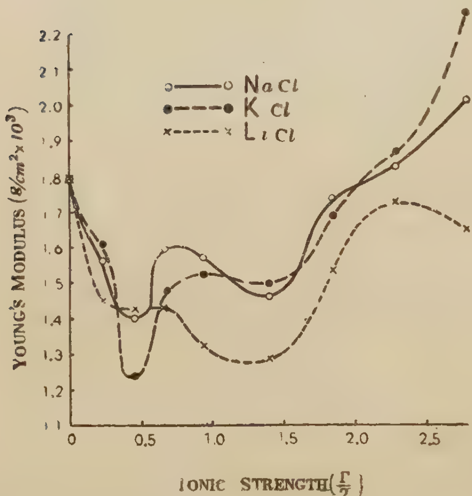


Fig. 3. The relation of the YOUNG's modulus of the *kamaboko* to the concentration of the alkali-metal salts.

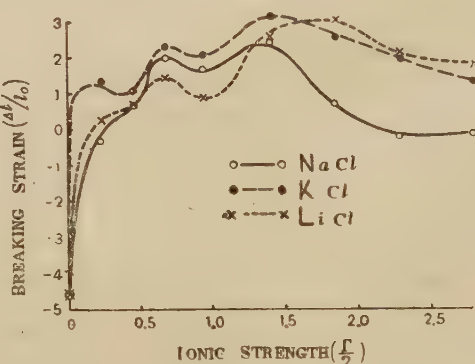


Fig. 4. The relation of the jelly-strength of the *kamaboko* to the concentration of the alkali-metal salts.

足の強いところで柔くなり，足の弱いところで硬くなる傾向を窺うことが出来る。

考　　察

かまぼこの足の強さは塩の濃度が高くなるに従つて強くなるが，それは連続的でなく，ところどころに極大値と極小値をもつ。その曲線の形は多少のずれはあるが，蛋白の溶解度曲線[1]と非常によく似ている。そして概して蛋白がよく溶ける濃度で足が強く，溶解度の低いとこで硬くなつている。

足の強さ及び硬さが何故に塩の濃度に従つて連続的に変化しないのであろうか。魚肉中には数種の蛋白の

存在が推定されているから，それらの蛋白が塩に対する溶解度及び塩析点を異にするとすれば，曲線上に山と谷が出来ることは一応説明される。そして溶解度の高いところで足が強くなり，蛋白が塩析されれば硬くなるであろう。

しかし蛋白の性質は塩の種類及び濃度によつて非常に影響を受けやすいことも知られている。従つて足の強さ及び硬さに極大、極小値を生ずるのは，蛋白が塩の濃度に左右されてその挙動に変化を来たす結果によるのかも知れない。

何れにしても，かまぼこの足は塩の濃度によつて強さを異にするが，実作業では，塩の濃度は約 0.5 モル附近であるから，その範囲では塩の濃度を高くするほど足が強くなることが見られる。そしてアルカリ金属の塩化物は何れも同様の効果を示す。

要　約

かまぼこの足の強さが擂身の塩濃度によつてどのように変化するかを３種のアルカリ金属の塩化物について調べた。

（１） 塩濃度の増加に伴う足の強さ及びヤング率の変化は，いくつかの臨界点をもち，そしてその変化は互に対称的である。即ち足が強くなる濃度で柔くなり，足の弱いところで硬くなる傾向がある。

（２） しかし実作業濃度範囲では塩の濃度が増加するに従つて急激に足が強くなる。

（３） 魚肉蛋白がよく溶ける塩濃度で足が強く，溶けにくい濃度で硬くなるようにみえる。

（本報は文部省科学研究費による業績の一部である。）

文　献

1) 志水　寛・清水　亘：日水会誌，19，753 (1953).

水産物の腐敗に関する研究—XIII. 数種魚類の腐敗の比較（1）

清水 亘・日引重幸
（京都大学農学部水産学教室）

Studies on Putrefaction of Aquatic Products—XIII. Comparison Putrefaction of Different kinds of Fish (1).

Wataru SIMIDU and Sigeyuki HIBIKI

We have studied on the process of the spoiling of several kinds of fish, and obtained the results shown as follows :

(1) The histamine was produced in large amount in the early stage of the putrefaction in the mackerel, and yet the judgment of the initial stage of the spoiling by means of our senses seemed to be difficult.

(2) In the yellow-tail, although the initial stage of the spoiling was difficult to ascertain as well, the development of the histamine was comparatively small in amount.

(3) The trimethylamine was produced so large in amount in the saurel in the early stage of the spoiling that the spoiling of this fish was found to be easily judged.

(4) The putrefaction of *Uranoscopus* was found to proceed very slowly, and the histamine was not found to be produced,

同じ赤身魚類でもブリは腐敗し難く，サバは"生き腐れ"の諺があるように腐敗しやすい魚種を代表している。アジも亦，肉色は薄いが（中間色魚類）非常に腐敗しやすく，業者間ではむしろサバ以上だと言われている。また面白いことにはミシマオコゼは腐敗しないとさえ信じられているくらいに腐敗しにくい。

このような相違がどうして起るか，この興味ある問題を検討するために，これらの魚類について数種の成分の変化を観察した。

実験及び結果

実験に使用した試料は表に示した通りである。内臓付魚体のまま 16°～19° C に貯蔵し，時々片身をとつて普通肉を採肉し，そのエキス中の pH，揮発性塩基窒素，トリメチルアミン窒素，ヒスチヂン及びヒスタミンを定量した。他の片身は再び貯蔵して次の実験に供した。但し小サバ，小アジ及びミシマオコゼは1回の実験に1尾ずつ使用した。またミシマオコゼは丸のほかに挽肉についても貯蔵試験を行つた。実験結果は Figs. 1～2 の通りである。

Fig. 1 に見るようにイナダ，サバ，及びミシマオコゼ（丸）は6日後においても尚 pH 7 に達しないがアジ及びミシマオコゼ挽肉は6日後に pH 8 を示した。ことに小アジは 1.5 日で pH 7 に達し，3日で pH 8 を越した。

1954 年3月 24 日受理

その原因が揮発性塩基窒素の増加によることはその発生曲線を見ればわかる。即ち pH が高いものは揮発性塩基の発生が大きい。そして同じ魚類でもアジ及びサバに見られるように，魚体の小さいものは変化が速かである。殊にアジは揮発性塩基に関する限りではサバよりも腐敗が速かである。ミシマオコゼの丸は揮発性塩基の発生が非常に遅く，他の魚種が 1.5 日以内で窒素として 30 mg% を越すのに反し 4.5 日を要している。しかしその挽肉は比較的足が速い。イナダ及びサバは大きさが等しければ塩基の発生状態がほぼ等しい。この両種は塩基の発生量に比して pH が上昇し難く，pH 価の点ではミシマオコゼ（丸）よりもむしろ低い。これは同時に酸性物質の発生が多いか，緩衝作用が大きいためであろう。

揮発生塩基の発生の大きいアジはトリメチルアミンの発生も大きい。そして腐敗初期の塩基は主としてこのトリメチルアミンが占めることが窺われる。イナダ及びサバはアミンの発生が極めて少く，pH の上昇が緩慢なのもそのためかも知れない。これに反してミシマオコゼは腐敗開始と同時にアミンの発生が急激になり，そして塩基の発生曲線とアミンの発生曲線とは殆ど平行している。しかし腐敗が更に進むとアミンの発生は止り，塩基の発生は依然として進行する。その進行は主としてアンモニアによるのであろう。

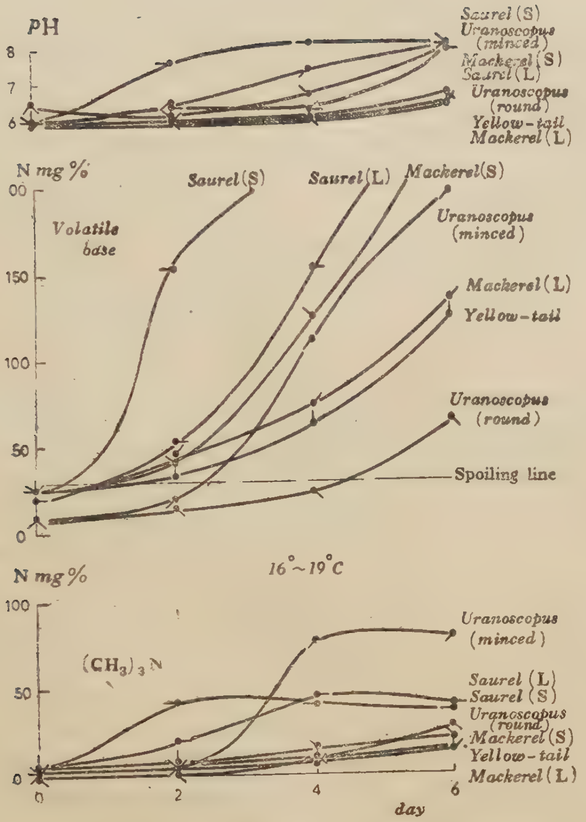


Fig. 1. The change of the nitrogens of volatile base and trimethylamine and the pH value in time in the several kinds of fish stored at 16° ~19° C.

ヒスチヂンの含量はイナダ，サバ，アジの順に多く，ミシマオコゼには殆ど含まれない (Fig. 2)。その消長はイナダでは変化が遅く，サバは早い。（小サバよりも大サバの方が却つて減少が速かであるが，恐らく細菌の始めの附着量によるのであろう。）ヒスチヂンの減少に伴つてヒスタミンが増加するが，その増加はサバが著しい。大サバが小サバよりも却つて大きいが，それはヒスチヂンの含量が多いためと，ヒスチヂンの減少速度が大きかつたことがここに結果しているのであろう。アジがヒスタミンの発生量が比較的少いのはヒスチヂンの含量が少いためであろうが，イナダはヒスチヂンの含量が最も大きいに拘らずヒスタミンの発生量が比較的少いのは肉質の相違によるのであろうか。

ヒスタミンが 70～100 mg%（中毒点）に達するに要する時間と揮発生塩基窒素が 30 mg%（腐敗点）に達するに要する時間を比較すると，大サバではほぼ一致し，その他はヒスタミンの発生が遅れている。また一体にヒスチヂンの減少量がヒスタミンの増加量よりも大きいが，これについては前[1]にも述べた。ミシマオコゼはヒスタミンを生成しないが，それはエキス中にヒスチヂンを含まないためであろう。

Table. 1 The history of the materials used in the present experiments.

Species	Weight (g)	Date of catch	Locality	Hrs. after catch	Water content (%)
Yellow-tail	490 ; 500	Oct. 3	田 井	6	76.0
Mackerel (Large)	440 ; 530	〃	〃	6	75.3
Mackerel (Small)	110 (4)	〃	舞 鶴	4	74.1
Saurel (Large)	295 ; 260	〃	〃	6	77.0
Saurel (Small)	75 (4)	〃	〃	4	76.9
Uranoscopus	120～210(10)	Oct. 2	〃	6	——

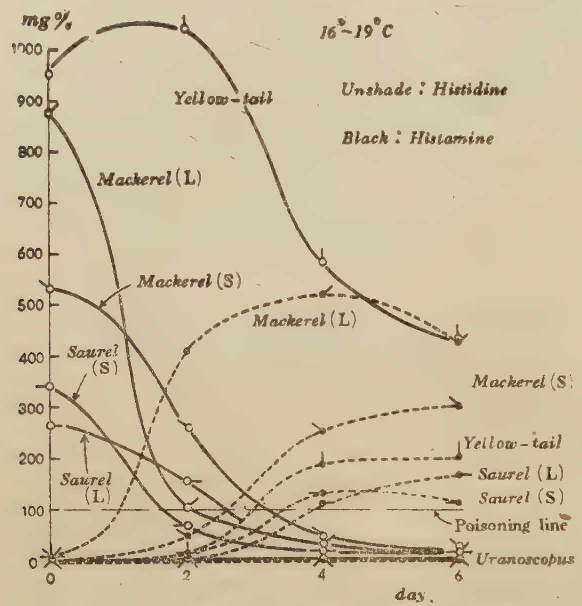


Fig. 2. The change of the histidine and histamine in time in the same materials as in Fig. 1.

考　　察

ヒスタミンは魚肉が腐敗する時，エキス中のヒスチヂンから主として細菌の作用によつて生成される(2)のであるが，赤身魚類はエキス中にヒスチヂンを多量に含むから(3)，ヒスタミンを生成する機会が多い。サバが中毒しやすいのはそのためと思われる。ところでサバは揮発性塩基及びトリメチルアミンの発生，従つてまた pH の上昇も比較的緩慢であるから，腐敗点に達しても腐敗と気付きにくい。しかもその時は既にヒスタミンは中毒点（70～100 mg%）に達している場合が多い。サバが中毒しやすいのはそのようなことにもよるであろう。

ブリも亦サバと同様に塩基の発生及び pH の上昇が急激でないから，腐敗を感ずくことが遅れがちであると思われるが，中毒を起す例が比較的少い。それは，貯蔵温度があまり高くない限りは，ヒスタミンの生成量が腐敗点を遙かに越して始めて中毒点に達するからであろう。ヒスチヂンの含量においてはブリはむしろサバよりも多いに拘らずこのような相違が起るのは肉質の物理的性質によるのであつて，サバは肉質が軟化しやすく，ブリは非常に軟化しにくいためと思われる。

アジも赤身魚類ほどではないがヒスチヂン含量もかなり多く，腐敗すればヒスタミンも中毒点を越すのであるが，揮発性塩基，特にトリメチルアミンの発生量が，殊に腐敗の初期に格段に多く，従つて pH の上昇も速かであつて，腐敗臭がヒスタミンの発生に先行するために，ヒスタミンが中毒点に達する前に腐敗が容易に鑑識される。アジは従つて腐敗臭及び塩基の発生量を基準にした場合，腐敗しやすいと言えるが，しかし中毒を起す機会は非常に少いと思われる。

ミシマオコゼが腐敗しにくいと言われるのは，揮発性塩基の発生が非常に遅く，腐敗が進行すればトリメチルアミンの発生も非常に大きいのであるが，貯蔵の初期にはその発生も極めて少いためであろう。ヒスタミンも殆ど発生しないからヒスタミン中毒の惧れもない。ミシマオコゼがこのように腐敗が遅いのは一つにはその肉質が甚だ硬いためと思われる。その証拠には挽肉にすれば比較的速かに腐敗するからである。そし

てヒスタミンが発生しないのはエキス中にヒスチヂンが含まれないためで，これは白色魚類の通性である。

普通に腐敗を鑑定するには腐敗臭が最も確実と思われるが，初期の腐敗臭は主としてトリメチルアミンによると考えられる。BEATTY・COLLINS[4]は初期の腐敗の鑑定はトリメチルアミンによるのが最も適当であると推賞している。しかしアジにおけるように，アミンは貯蔵の初期に著しく多量に発生するが，ヒスタミンの生成はこれに伴わない。またサバにおけるようにアミンの発生は極めて少く，しかもヒスタミンは比較的早期に中毒点に達するから、アミンを腐敗の尺度にするには魚種を限らなければならないであろう。幸に自然腐敗では腐敗する前にヒスタミンが中毒点に達した例がこれまでに見当らなかつたが[1]，本報でもその例に漏れなかつた。それ故に揮発性塩基窒素を測定すればまず中毒を予知することが出来るのではあるまいか。

（本報は文部省科学研究費による業績の一部である。）

文　　献

1) 清水　亘・黒川慶昭・池田静徳：京大食研報告.，**12**，40 (1953).

2) 清水　亘・池田静徳・黒川慶昭：京大食研報告.，**12**，49 (1953).

3) 清水　亘・東　興光・石川　勉：京大食研報告.，**10**，78 (1952).

4) BEATTY, S. A. and V. K. COLLINS：J. Fish. Res. Bd. Canada.，**4**，412 (1939).

水産物の腐敗に関する研究—XIV. 魚種による腐敗の相違（2）

清水 亘・日引重幸
（京都大学農学部水産学教室）

Studies on Putrefaction of Aquatic Products——XIV. Comparison on Putrefaction of Different Kinds of Fish (2)

Wataru SIMIDU and Sigeyuki HIBIKI

Continuing from the last report, we have studied on the process of putrefaction of the minced muscle of Various fishes. It is generally said that the mackerel is apt to be more easily spoiled and causes ptomaine poisoning more occaisionally than the yellowtail. But, when these minced muscles had been stored at same temperature, any difference between these muscles has been scarcely found in the decomposed substances. We have therefore regarded that the difference of easiness in putrefaction between these fishes should be due to the physical properties of these muscular tissues.

The minced muscle of the sardine and the bonito has been seemed to us to be similar to the formers in the manner of putrefaction. However, we have observed that there has been a little variation especially in the quantity of histamine in accordance with the time elapsed when the experiment began after catching fishes. It would seem to be a question concerning with the contamination of bacteria. In the same manner, the histamine was found to be developed in a small amount in winter, even in the fish muscle stored at the same temperature as in the case of other seasons, probably owing to a minor existence of histamine producing bacteria in winter.

It was found that in the crab meat, the development of volatile base was very large in amount, while the histamine was scarcely produced.

前報に引続いて数種の魚類につき腐敗の相違を観察した。前報では魚体について実験したのであるが，本報では挽肉についての比較を行つた。取扱つた魚種は ブリ，サバ，イワシ，ソウダガツオ及びタラバガニでその出所は表の通りである。

採肉（血合肉除去）して肉挽し，15°C に貯蔵(但しブリ及びサバでの実験の内1回だけは 16°～19°C で行つた)。時々その一部を取出してそのエキス中の pH，揮発性塩基，トリメチルアミン-オキサイド，トリメチルアミンの各窒素，ヒスチヂン及びヒスタミンを測定し，最後の2つは塩酸塩で表わした。しかしある場合には，ある成分の測定を省略した。結果は Figs. 1～2 の通りである。

この結果によればカニ肉だけが pH の上昇が急激で，その他の魚肉は大体同じような傾向を示し，その上昇は極めて緩慢であつて，腐敗がよほど進まないと pH 7 に達しない。

pH の上昇は揮発性塩基の発生が一因をなすことは明かで，pH の上昇が速かなカニにおいては塩基の生成が著しい。他の魚肉が 30 mg % を越すのは 15°C において2～3日後であるが，カニ肉では数時間で既

1954 年3月 24 日受理

Table 1. The history of the materials used in the experiments.

Species	Mark	Date of catch	Weight (g)	Locality	Hours from catch
Yellow-tail	$Y_{16°-19°}$	Sep. 6	450	舞　鶴	6
〃	$Y_{15°}$	Jan. 25	5,620	伊　根	6
〃	$Y'_{15°}$	Mar. 23	7,500	沼　津	44
Mackerel	$M_{16°-19°}$	Sep. 6	560	舞　鶴	10
〃	$M_{15°}$	Jan. 25	750	石 川 県	44
〃	$M'_{15°}$	Jan. 13	560	舞　鶴	5
Sardine	$S_{15°}$	Mar. 23	75	〃	6
Crab	$B_{15°}$	Dec. 1	750	〃	6
Bonito	$C_{15°}$	Jan. 23 (?)	7,500	日 本 海	50(?)

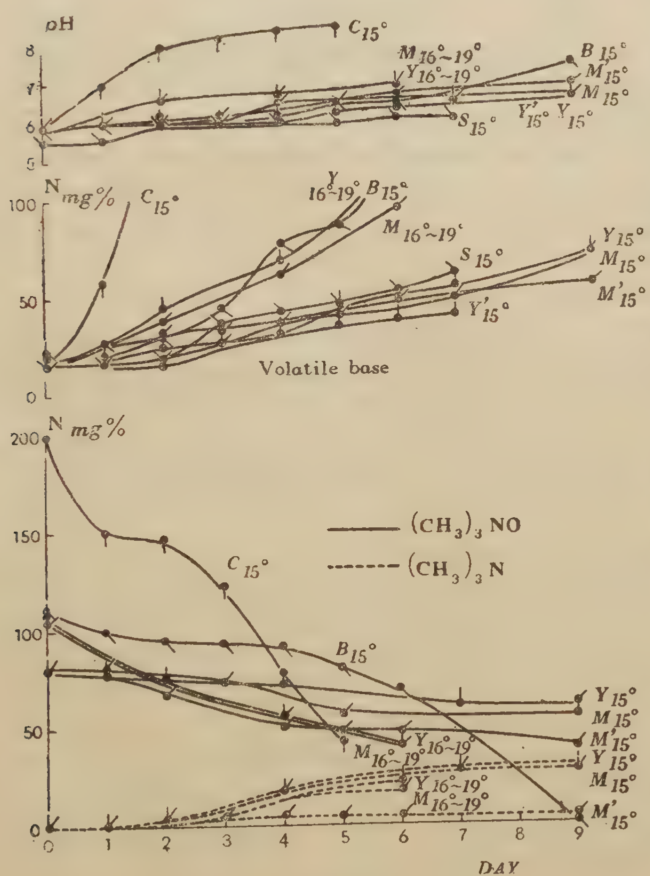


Fig. 1 The change of pH, volatile base, trimethylamine oxide and trimethylamine in time. where, Y: yellow-tail, M: mackerel, S: sardine, B: bonito, C: crab; the sufixes showing the temperature at which the muscles stored

にこれを突破している。(もつともこのカニは漁獲後時間が経つていたように思われた。それにしてもその発生は格段に多い。)他の魚肉も貯蔵温度が高い場合その発生が速かであるが，それは当然である。同じ温度(15°C)でもソウダガツオは塩基の発生がやや多いようにみえる。

腐敗の初期における揮発性塩基の発生がトリメチルアミンーオキサイドの減少及びトリメチルアミンの増加と併行していることは前[1]にもしばしば述べたところであるが，本報でもその傾向がみえる。腐敗の後期にはアミンの増加は停止し，揮発性塩基の発生が漸次上昇する。それは恐らくアンモニアの生成によるのであろう。アンモニアの増加は貯蔵温度が高い場合には腐敗の初期にもその発生がみられる。

ヒスチヂンの含量はソウダガツオ及び冬のブリに多く，その減少速度も遅い。春及び夏のブリはサバと同程度でその減少速度も，貯蔵温度が同じならば殆ど等しい。イワシはサバよりも更に含量が少く，しかしその減少速度はサバとあまり変らない。

ヒスチヂンの減少に伴うヒスタミンの増加は，貯蔵温度が高い場合にはその両者は殆ど対称的であり，貯蔵温度

が低い場合にはヒスタミンの増加量はヒスチヂンの減少量に追従しない。これについても既に多くの例[2]を報告した。15°C 貯蔵におけるブリ($Y_{15°}$)，サバ($M_{15°}$, $M'_{15°}$)及びソウダガツオの場合，特にヒスタミンの発生が比較的少く，ある場合には後期に減少しているが，これは貯蔵温度が低いためばかりでなく，実験が冬行われたのでヒスタミン生成細菌の数が少なかつたからかも知れない。それでもヒスタミン量は中毒点以上には達している。ブリの1例($Y'_{15°}$)はヒスタミンの発生量がやや多いが，これは沼津からの到来物で鮮度が非常に落ちていた。

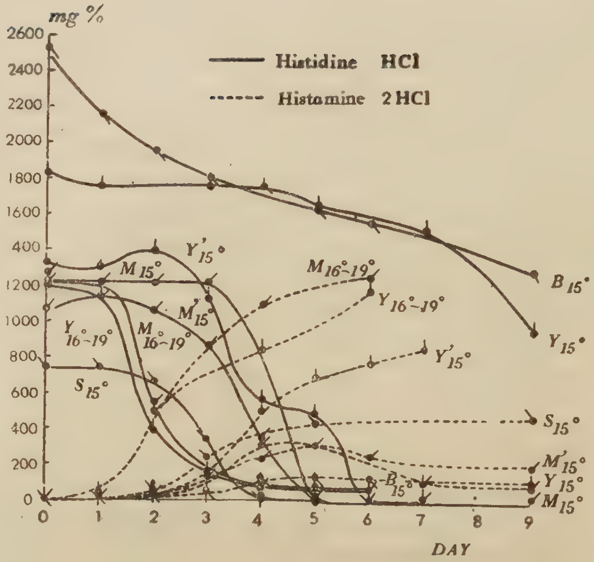


Fig. 2 The change of histidine and histamine in time. Where, the materials are the same as in Fig. 1

ブリとサバの場合，ヒスチヂン含量が同じで($Y_{16°\sim19°}$，$M_{16°\sim19°}$)貯蔵温度も同じならば，ヒスチヂンの減少速度が全く同じであつたが，ヒスタミンの生成も殆ど差がみられない。イワシはヒスチヂン含量が比較的少い割にヒスタミンの生成量はかなり多かつた。カニ肉エキス中にはヒスチヂンは殆ど含まれず，またヒスタミンも生成されない。

考　　察

サバは腐敗しやすく中毒を起すことが多いが，ブリは同じ赤身魚類であり，ヒスチヂン含量は非常に多いにかかわらず腐敗しにくく中毒を起す例も少い。しかしそれを挽肉すれば両者の腐敗過程に差異が認められない。ヒスチヂンもトリメチルアミン－オキサイドもその含量が殆ど等しいものがたまたま入手されたのであつたが，貯蔵温度が同じならば，いろいろの成分の変化に殆ど差がなかつた。それ故にこの両魚種が腐敗速度を異にするのは，魚体（又は切身）の場合だけに限られ，その差異は肉質の物理的条件の差に基くことが知られる。

イワシ及びソウダガツオも前記両魚種と殆ど同じような腐敗傾向が示される。しかしエキス成分の僅かの差が腐敗過程に影響することは勿論で，例えばアジ[1]やカニに見られたようにトリメチルアミン－オキサイドの含量はトリメチルアミンの生成，引いてはpHの変化に直接関係する。殊に漁獲から試験開始までの経過日数が以後の腐敗速度にかなり響いて来ると思われる。それは経過日数に応じて細菌の附着数も多くなり，潜伏期も経過されるからである。鮮度の落ちたブリにヒスタミンの発生が多い例があり，イワシは小形なるためにヒスチヂン含量が比較的少いのにヒスタミンの発生がかなり多かつた。ブリ，サバ，ソウダガツオの冬のものが比較的ヒスタミンの生成が少いのも，冬はヒスタミン生成菌の数が少いためであろう。

タラバガニは揮発性塩基の発生が格別に多いのに，ヒスタミンの発生は殆どみられなかつた。トリメチルアミンの発生が多い点ではカニは軟体動物肉の通性に一致し，ヒスタミンの発生が少い点では白身魚類に通ずる。（本報は文部省科学研究費による業績の一部である。）

文　　献

1) 清水　亘・日引重幸：日水会誌.，19，877，(1953).
2) 清水　亘・黒川慶昭・池田静徳：京大食研報告.，12，40，(1953).

水産動物肉に関する研究—XIX.
ニトロアニリン酸によるグリシンの定量

清水　亘・藤田真夫・遠藤金次
（京都大学農業部水産学教室）

Studies on Muscle of Aquatic Animals—XIX.
Determination of Glycine by Nitroanilic Acid

Wataru SIMIDU, Masao HUJITA and Kinji ENDO.

We have designated the method determining the glycine in the muscle extractives by the nitroanilic acid following in TOWN[1] and MACRA and PLIMMER[2]. We have found in the first place that the glycine nitroanilate should be treated with over 90 per cent of alcohol at below 5°C. to absolutely precipitate it (see Figure and Table 1). Although the ancient authors have used the barium chloride to free the glycine from the nitroanilate in the aqueous solution, the barium nitroanilate was found to be dissolved such quantity in water as the value of the glycine nitrogen was too much appreciated. We have, therefore, decomposed the nitroanilate by means of the active carbon through which the glycine was flowed out in the free form from the anilate.

It has been reported that the histidine, which is also precipitated with the nitroanilic acid[3], is difficult to remove entirely from the solution by the phosphotungstic acid[4], but it has been found recently[5] that the histidine picrate is absorbable in the active carbon in accompany with the picric acid. We have, therefore, adopted this method to isolate the histidine from the glycine solution.

The resulted method for determination of the glycine in the muscle extractives is shown in the last part of this paper.

ニトロアニリン酸 (2,5 dihydroxy-3,6 dinitro-p-benzoquinone) は強い二塩基酸で，グリシンと $(C_2H_5O_2N)_2 \cdot C_6(OH)_2(NO_2)_2O_2$ なる塩を作り，これは水には約 0.8 %溶けるがアルコールには殆ど溶けない。TOWN[1] や MACRA・PLIMMER[2] はこれを利用してゼラチン及びカゼインの加水分解物中のグリシンを定量した。その方法の概略はグリシンをニトロアニレートとしてアルコールで沈澱させ，沈澱を水に溶かして $BaCl_2$ を加え，ニトロアニリン酸を Ba-塩として除去し，グリシンを純粋に取出すのである。

しかし TOWN は 98 %の回収率を得たけれど MACRA・PLIMMER は 60～80 %の回収率しか得られなかつた。この原因は恐らくニトロアニレートのアルコールに対する溶解度がアルコールの濃度及び温度によつて差があるためであろうと考えられるので，それを色々に変えて溶解度を測定してみた。その結果は図の如くである。これによれば 90 %以上のアルコールを用いて 10°C 以下で操作すればグリシンの損失が起らないことがわかる。MACRA・PLIMMER の回収率が低かつたのはアルコールの濃度が低く，温度が高かつたためであろう。

1954 年 3 月 24 日受理

この操作においてはグリシン・ニトロアニレートからグリシンを回収するために前記著者等に倣つて生成したニトロアニレートを冷アルコールで洗滌した後，水に溶かし，$BaCl_2$ を加えてニトロアニリン酸を Ba-塩として除去したのであるが，この Ba-塩は僅かながら水に溶けることが発見された。従つて遊離したグリシンの窒素を測定する時，ニトロアニリン酸の窒素によつて結果が過大になるおそれがある。ところが私等はグリシン・ニトロアニレートの水溶液を活性炭に通すとニトロアニリン酸は活性炭に吸着され，グリシンだけが遊離して流出することを見出した。例えば 1.65 mg の窒素に相当するグリシンのニトロアニレートを Ba-塩法及び活性炭法でグリシンを回収した結果を比較すると Table 1 の如くになり，Ba-塩法では結果が高く，活性炭法によれば 90 %アルコールで操作した場合 10°C では値が低いが 5°C では完全に回収される。前の図では 10°C で溶解度が零になり，従つて回収率が 100 %になつているが，これは Ba-塩法によつたのでニトロアニリン酸の窒素が混入し，値が過大に出たと思われる。従つて実際は 5°C 以下で操作しなければならない。Town の回収率が高かつたのも一つにはそのためであろう。

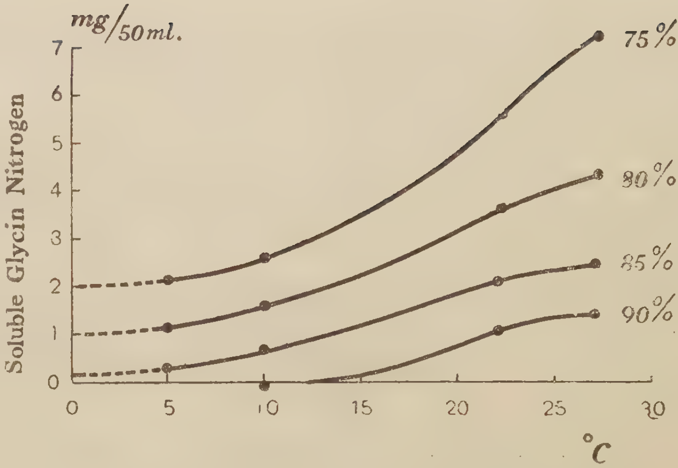


Fig. 1. The solubility of glycine nitroanilate in different concentrations of alcohol at various temperatures.

Table 1. A comparison of the recovery from 1.65 mg of glycine nitrogen for the barium salt method and our active carbon method

	10°C	5°C
Ba-salt method	1.67	1.89
Active carbon method	1.39	1.64

更に Town はヒスチヂンの除去を行つておらず，(それも原因して回収率が高く出たのであろうが)，Block[3] はヒスチヂンも亦ニトロアニレートとして定量的に沈澱することを報告した。Macra・Plimmer は燐タングステン酸でこれら塩基性アミノ酸を除去したが，Thimann[4] によれば 91.6 %のヒスチヂンが燐タングステン酸で沈澱するに過ぎない。この酸はまた高価でもある。最近 Robson・Selin[5] はヘキソン塩基をピクレートとした後活性炭層を通して分離する方法を発表したので，ヒスチヂンの除去はこの方法を利用することにした。この方法によればヒスチヂン・ピクレートはピクリン酸と共に活性炭に吸着され，グリシンは吸着されないで流出する。

なお $Na^{\cdot}$，$K^{\cdot}$，$NH_4^{\cdot}$，$Ca^{\cdot\cdot}$，及び $Ba^{\cdot\cdot}$ も不溶性のニトロアニレートを作ることが知られているが，これらのニトロアニレートはグリシンを活性炭によりニトロアニレートから遊離せしめる際，同時に分解され，遊離したニトロアニリン酸は活性炭に吸収されて除去される。ただし NH_4 だけは遊離して流出した場合，グリシン窒素に影響するから，最初に試験液を濃縮する時アルカリ性にして追い出さなければならぬ。

以上の観察から次のような定量法を決定した。この方法によつてアオリイカ肉エキスについて回収率を測定した結果は Table 2 に示したように回収率は 100 %に近い。

Table 2. The recovery test of glycine for the squid extractives by our method

Enp. No.	Extractives +glycine	Glycine N in extractives	Difference	Glycine N added	Recovery (%)
1	5.34	0.93	4.31	4.36	98.8
2	10.21	0.91	9.30	9.33	99.6
3	15.21	0.90	14.31	14.30	100.0

（本報は文部省科学研究費による業績の一部である。）

Determination of glycine.

1. Preparation of reagents.

a) Nitroanilic acid. —— Hydroquinone was treated with acetic anhydride and concentrated sulfuric acid. Thus yielded diacetyl hydroquinone was nitrofied with concentrated sulfuric acid and fuming nitric acid according to TOWN[1].

b) Active carbon. —— Active carbon smashed to pieces of about 0.5 mm. was boiled with 3 N. HCl for an hour three times, washed three times with distilled water, dried at 150°C., boiled twice with distilled water, and dried at 150°C. for 48 hours in order, according to ROBSON and SELIN[5]. The carbon thus obtained must be over pH 5 in reaction and free from Ca and P_2O_5.

2. Preparation of test solution. 10～25 g of minced muscle was extracted with 66 % alcohol and the filtrate was evaporated to 50 ml. under reduced pressure at 40°C.

In the course of this procedure, the solution was adjusted to pH 9 with baryt to remove ammonia, and then turned back to pH 6 with sulfuric acid, and centrifuged.

3. Procedure. To 25 ml. of the supernatant 0.5 g of picric acid was added, then the mixture was poured over a active carbon column with 1.5 cm. in diameter and 10～15 g in weight, and the column was washed with distilled water until the ninhydrin test became to be negative. The filtrate and washings were put together and evaporated to 25 ml. in vacuo, 5 ml. portion of which was mixed with 40 ml. of absolute alcohol and nitroanilic acid solution disolving 100 mg. of this reagent in 5 ml. of absolute alcohol, then placed in the ice box (at 5°C.) for one night.

The precipitated glycine nitroanilate was filtered through #4 glass filter and washed with ice cold absolute alcohol. The precipitate was dissolved with water, then poured over the active carbon column with 1.0 cm. in diameter and 7 g in weight, and washed with distilled water until the ninhydrin test was negative. The nitrogen in the filtrate and washings was determined by the Kjeldahl's method. It follows that N×5.358=glycine.

文　　献

1) TOWN, B. W: *Biochem J.*, **30**, 1833 (1936).

2) MACRA, T. J. R and P. H. A. PLIMMER: *Biochem. J.*, **34**, 1431 (1940).

3) BLOCK, R. J: *J. Biol. Chem.*, **133**, 67 (1940).

4) THIMANN, K.V.: *Biochem. J.*, **24**, 368 (1930).

5) ROBSON, W. and A. S. M. SELIN: *Biochem. J.*, 53, 431 (1953).

血合筋肉の化学的研究—II.
魚類筋肉中のヘモグロビン，ミオグロビン及びチトクロームの定量*

松浦文雄・橋本周久
（東大農学部）

Chemical Studies on the Red Muscle ("Chiai") of Fishes.—II. Determinations of the Content of Hemoglobin, Myoglobin and Cytochrome c in the Muscles of Fishes.

Fumio MATSUURA and Kanehisa HASHIMOTO

Quantitave estimation of the amounts of hemoglobin, myoglobin, and cytochrome c in the red and the ordinary muscles of fishes was made, using the pyridine-hemochromogen method of de Duve[5] for hemoglobin together with myoglobin, the method of Drabkin[7] for myoglobin and the method of Rosenthal and Drabkin[14] for cytochrome c respectively. Results obtained were tabulated in Table 1.

In general, the red muscles were found to be considerably richer in these pigments than the ordinary muscles. Particularly the deep-seated red muscle, which is found in fishes such as tunny and bonito, contained a surprisingly large amount of myoglobin, from 1 to 2 % on a wet basis.

緒　　言

魚類の筋肉色には鮭鱒類は別として所謂白身の魚からマグロ類に至る迄種々の程度の赤色がある。白身の魚でも体側表面近くの血合肉は褐色乃至赤色の筋肉組織であり，マグロ類では更に表面血合とは別に深部血合なる甚だ濃厚な赤色筋肉部がある。他の脊椎動物から類推すればえらの赤色は筋肉内に治く分布する毛細血管中の hemoglobin(Hb) 及び筋肉細胞内の myoglobin(Mb)，Cytochrome c(Cyt) に由来すると考えられる。魚類の Hb が陸上諸脊椎動物の夫れと略相似ていることは古くから諸家の研究により明らかであり，Cyt に就ては藤田氏等[1]がカツオ．マグロ筋肉中の含量を測定して居る。又 Mb に就ては著者等の本研究続行中 HAMOIR[2] がコイの血合中に於ける存在を定性的に証明したと報告している。

之らの赤色乃至褐色の色調は上記色素自体の酸化還元等の化学的変化の状態，筋肉の pH，之と関聯して筋肉の収縮弛緩等の物理的状態等により少なからぬ影響を受けていると思われるが，上記の諸色素の量的組成が最も重要な要因となつていることは論を俟たない。そこで魚筋肉中の三者の色素の量的分布の状態を知り度いと思い定量試験を行つた。爰にその概要を報告する。

実 験 の 部

---

* 本報告は昭和 28 年 11 月 4 日秋季大会に於て講演した。

1954 年 3 月 26 日受理

可及的新鮮な魚類筋肉を先ず血合肉（カツオ，マグロの如く表面，深部両血合を有するものでは此の各々を分ける）と普通肉を別々に採取し，結締組織脂肪組織を出来る丈除去した後，乳鉢中でドライアイスと共に徹底的に粉砕し，融解後一部を以て水分の定量に充て残部を Hb, Mb, Cyt の定量に用いた。Hb は筋肉中の含量を測定し難く，従来も筋肉中の Hb と Mb の各ゝを同時に定量せんとする試みが幾つか提案[3),4),5),6)]せられているが，何れも種ゝ難点がある。そこで已むを得ず両色素の合計量を pyridine-hemochromogen 法により測定し，別に測定せる Mb 含量と照応して Hb の大約の含量を定めることとした。尙ドライアイス処理，融解後の磨砕筋肉の水分含量は上記の処理をしない鮮肉の水分含量と略々一致していた。

I. Mb の定量法

Drabkin[7)]の方法に略々準じて行つた。本法は Theorell[8)] による Mb 調製法の Morgan[9)] による変改法を定量的に応用したものであるが，原報には本法に関する詳細な記述がないので我々のとつた方法を次に述べる。磨砕筋肉を同量乃至 2.5 倍量の蒸溜水を以て冷蔵庫中で1晩（約 15 時間）抽出した後，モスリン布で圧搾濾過，遠心分離して沈澱を除き，1 N NaOH にて中和，之に 1/4 容の 10% 塩基性醋酸鉛水溶液を加えて攪拌し，生じた沈澱を遠心分離して除去する。得たる上清液に 3 M濃度，pH 6.6 となる如く phosphate buffer を加えてよく攪拌溶解せしめ，暫時放置後濾過する。斯くして混在せる Hb と残留せる鉛を除去して得た透明溶液中の Mb をフェリシアン加里及びシアン加里を以て cyanmet-Mb とする。この美麗な赤色溶液の540 mμ に於る吸光度を Beckman's Spectrophotometer で測定する（以下同様）。尙計算には Drabkin[10)] が人，馬等から得た Mb の標品に就て Fe 含量 0.34% に基て測定せる分子吸光係数 11,300（波長 540 mμ），分子量 16,450 を便宜用いた。

本法に関する二三の吟味：

（1） 抽出時間を2乃至 47 時間迄種々変えて試験した結果 20 時間抽出迄は其の定量値に大差はないが 15—17 時間抽出のものが稍ゝ高い値を示した。

（2） Hb を定量的に除去する為に Morgan[9)] は Hb と Mb の混合液に CO ガスを通じて両色素を CO 化物として後に 3M phosphate buffer 処理を行つているが，我々は塩基性醋酸鉛処理後の溶液につき，そのまゝ phosphate 処理せる場合と CO 化処理の上で phosphate 処理せる場合とでは測定値に有意の差を示さぬことを見た。更にイワシ，ドジョウ，馬等の血液にて単に phosphate 処理のみにより Hb を殆ど完全に沈澱せしめ得ることを確かめた。仍て本法では CO 化処理を省略することとした。

（3） 右田氏[11)]は鯨肉色素の研究で Fe^{III} 系色素が塩基性又は中性醋酸鉛により沈澱されると云つている。抽出時間を著しく長くする時の定量値の減少は met Mb への変化の増大に伴う上記の影響に因るのかも知れない。本研究の試料は可及的新鮮なものを選んだがカツオ，マグロ等は必ずしも漁獲直後のものではない然乍ら凍結筋肉中の Mb は 10 日後も新鮮肉と殆ど同様の定量値を示すという報告[5)]があり，之は魚類についての報告ではないが魚類筋肉の場合も恐らく死後筋肉の保存の状態が適当であれば met Mb の生成は著しいものではない様に考えられる。之らの点については，今後充分検討し度いと考えて居る。

（4） 本実験の cyanmet Mb の可視部の吸収極大は陸上脊椎動物[10),12),13)]と同様 540mμ にある。然し乍ら，こゝに計算に用いた分子吸光係数並に分子量が果して魚類に適用し得るか否かは独り Mb のみの場合には限らないが，今後の研究に俟たねばならない。けれども少くとも魚類相互間の比較や普通肉血合肉相互の比較には一応役立つものと考える。尙 cyanmet Mb の溶液は極めて安定で数日間常温放置後も吸光度に殆ど変化がなかつた。

（5） Hb と Mb の合計量及び Cyt 定量の場合には測定溶液の吸収極大及び極小の吸光度を測定し，この波長の附近の不純物による吸光度が略々同じ値を示すものと仮定してその純度を算出することにより，不純分に対する補正値を算出しているが，Mb の場合には Bowen[12)] が馬の Mb 吸収極小が 510 mμ（分子吸光係数 6,870）に現われると発表しているのに対して魚類の場合には之が何れも数 mμ 短波長側に偏つ

て居り，如何なる理由か不明の為此の補正は行わないまゝとした。今後此の点も明らかにし度い。

II　Hb と Mb の合量の測定

De Duve[5] の pyridine-hemochromogen 法に略準じた。磨砕筋肉を acetate buffer($N/100$, pH 4.5)約15倍量で15分間抽出後遠心分離し，此の抽出液に M/15 濃度となる如く，$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ を添加，次でこの溶液に3倍量の alkali pyridine reagent (pyridine 100 cc, N-NaOH 30 cc の混合液に蒸溜水を加え 300 cc とせるもの）を加えよく攪拌し生成せる酸化型 pyridine hemochromogen を $Na_2S_2O_4$ により還元後，速かに 557.5 mμ の吸収極大，540 mμ の極小の吸光度を測定し，両者の分子吸光係数を各々 32,000 及び 9,000 並に分子量を 16,200 として Hb と Mb 合量の不純分に対する補正値を算出した。尚この値は De Duve[5] が人間の Hb 及び Mb 標品につき Fe 含量 0.34% に基いて算定せるもので実験 I に Mb に対して用いたものとは異るが，一応この値を使用した。

吟味：

（1） 抽出時間につき De Duve は明記していないので種々抽出時間を変えて測定したところ，15 分乃至1晩放置迄殆ど同様の値を示したので他の色素の測定の関係上 15 分抽出の方法を採つた。

（2） De Duve は3回連続抽出して徹底的抽出の方法をとつているが，この方法と1回抽出(稀釈度法）による方法とでは殆ど測定値に差を生じないことを見たので便宜上後者の方法を採つた。

（3） 実験 I に於ては Mb の抽出に当り蒸溜水のみを用いている。Hb と Mb の合量と Mb 量の差から Hb の量を求めんとする本研究に於てこの様な抽出剤の不一致は好ましくない。抑々本法に於て acetate buffer を用いる所以は alkali pyridine reagent 処理に先立ち直に透明なる溶液を得る為である。そこで我々は Mb 測定の際の如く1晩水抽出せる抽出液に acetate buffer を加え濁りを除去して得た透明溶液の Hb と Mb の合量を測定し，acetate 抽出による測定値と殆ど一致する値を与えることを見，此の抽出剤の違いによる差異は殆ど無いことを確かめた。

III　Cyt 測定法

Rosenthal D Drabkin[14] の方法によつた。彼等は polarization spectrophotometer を用い，depth 数糎，容量 0.59 cc の特殊の cuvette を装置して極めて小量の試料で測定しているが，我々は彼等よりも多量（Mb の多寡に応じ数倍乃至十数倍）の試料を用い稍々規模を大きくして実施した。原報には方法に関する詳細な記述があるので記載を省略することとする。

尚測定値は実験 II の場合と同様にして不純分に対する補正を行つている。計算に使用せる分子吸光係数は還元型 Cyt の 550 mμ に於ける吸収極大の 29,280，535 mμ に於ける極小の 9,450 分子量は 13,000 の値で之は Theorell[15] らが牛及び馬の心筋より得た Cyt 純粋標品につき測定した Fe 含量 0.43 % を基にしたものである。

結果及び考察

測定結果を第 I 表にまとめた。

凡そ此の種の測定は可成の誤差が不可避のものであり，又同一魚種にあつても成長度其の他の諸条件による個体差も無視し得ず，特に各魚種の鮮度の不統一と相俟ち本結果も一定量値として大約の傾向を示すに止まるであろう。然し同一個体に於ける諸筋肉部分相互の比較及び或る程度迄は相異る魚種間の比較も可能であると考える。一応第 I 表の結果から判断すれば：

i　Mb は一般に血合に著しく多く，マグロ類では新鮮肉の 2 %，カツオでは 1 %にも上る。普通肉は概して Mb 量が少いが赤色の濃いマグロ，カツオ等は可成の Mb 量を含有し，血液 Hb と共にこの肉色の主体をなしている。表面血合は Mb 含量の点に於て深部血合と普通肉との中間に位する。

ii　Hb 含量は実験 I 及び II に於ける計算に用いた Mb 分子量の同一でないこと及び定量法自体の不同等

Table 1. Hemoglobin (Hb), myoglobin (Mb) and cytochrome c (Cyt) contents in the red and the ordinary muscles of fishes. *

Kind of fish	Kind of muscle **	Moisture %	Total of Hb and Mb mg%	Mb mg%	Cyt mg%
(1) Fishes which have the superficial red muscle only.					
Scomber japonicus サバ	RM	70.04	980	390	13.0
	OM	74.05	10	—	0.1
Makaira mazara クロカワカジキ	RM	71.20	1020	510	12.3
	OM	71.48	14	0	0.1
Makaira mitsukurii マカジキ	RM	74.90	1150	660	14.4
	OM	72.70	25	0	0.8
Cololabis saira サンマ	RM	62.55	510	27	41.8
	OM	72.95	36	1	2.0
Seriola quinqueradiata ブリ	RM	74.57	400	150	17.2
	OM	74.71	12	2	0.9
(2) Fishes which have the superficial and the deep-seated red muscles.					
Thunnus orientalis ホンマグロ	DRM	72.22	5090	1910	14.0
	SRM	71.63	810	320	0.9
	OM	70.72	240	70	0.3
	DRM	—	3580	2340	—
	OM	—	370	130	—
Neothunnus macropterus キハダマグロ	DRM	68.86	3910	1790	15.7
	SRM	70.16	1110	440	1.1
	OM	68.90	140	—	1.1
Parathunnus sibi メバチ	DRM	71.81	3910	1710	16.5
Katsuwonus vagans カツオ	DRM	74.46	2040	1150	34.8
	SRM	74.87	320	180	2.5
	OM	73.94	140	12	1.5
	DRM	—	2060	1090	40.0
	OM	—	180	50	—

* All the mean values of duplicate determinations on the same homogenate

** RM: Red muscle; OM: Ordinary muscle; DRM: Deep-seated red muscle; SRM: Superficial red muscle.

に基く誤差が考えられ，又筋肉試料中に於ける血管分布の不均等による偏れが可成りあるものと予想せられるので判然したことは云い難いが，Mb の場合と略々相似た分布傾向を示して居り，絶対量に於ては血合肉では Mb と大体同程度位，普通肉では一般に Mb より遙かに多量を含む様である。

iii　Cyt は Hb，Mb に比し著しく其の量が劣るが，各筋肉部中の比較は之らと同様の傾向を示して居る。血合は通常十数 mg %，カツオの深部血合のみは 40 mg % の高値を示しているが，普通肉は 1 mg %内外の少量であつた。表面血合は両者の中間に位するが普通肉より稍々多い程度である。

本研究の Cyt の測定値は藤田氏等[1] のカツオ，マグロに就ての報告に比し，著しく低く 1/2 或は以下である。之は同氏等が DRABKIN[14] 等の用いているものよりも相当低い (1/2 より稍々小さい) 吸光係数を用いていることに因ると思われる。

文　　献

1) A. Fujita, T. Hata, I. Numata & M. Ajisaka: Biochem. Z., **301**, 376 (1939)
2) G. Hamoir: Nature, **171**, 345 (1953).
3) R. H. Watson: Biochem. J., **29**, 2114 (1935).
4) M. Beznák: Acta Chem. Scand., **2**, 333 (1948).
5) C. de Duve: Acta Chem. Scand., **2**, 264 (1948).
6) R. Fanelli: Bull. Soc. chim. biol., **31**, 457 (1949).
7) D. L. Drabkin: J. Biol. Chem., **182**, 317 (1950).
8) H. Theorell: Biochem. Z., **252**. 1 (1932).
9) V. E. Morgan: J. Biol Chem., **112**, 557 (1935).
10) D. L. Drabkin: Am. J. Med. Sci., **209**, 268 (1945); Feder. Proc., **4**, 88 (1945).
11) 右田正男他："鯨肉及び Drip 中の水溶性色素に就いて"
12) W. J. Bowen: J. Biochem. Chem., **179**, 235 (1949).
13) M. W. Crandall & D. L. Drabkin: ibid., **166**, 653 (1946).
14) O. Rosenthal & D. L. Drabkin: ibid., **149**, 437 (1943).
15) H. Theorell & Å. Åkesson: J. Am. Chem. Soc., **63**, 1804 (1941).

魚肉の坐りについて—V.
坐りの判定及び比較の方法

梅本　滋*・岡田　稔**・右田正男**
(*東北海区水産研究所・**東海区水産研究所)

Setting Phenomenon of Fish Muscle—V.
A Gradation Method of Setting Ability of Fish Meats

Sigeru UMEMOTO, Minoru OKADA and Masao MIGITA

Setting phenomenon of fish meat remarkably differs from species to species. We have often experienced the facts which suggest the possibility to pursure the biological characteristics of fish meat, that is, the variation according to species, sex, season and fishing ground etc. For this purpose, however, it is necessary to evaluate and compare exactly the characteristics of the set meat and setting ability of fish meat. As for the method, organoleptical tests can not be excluded because of the reason previously discussed.[2] A method for comparing the setting ability of fish meat mainly on the basis of sensory test has been established by examining various factors which exert influences on the setting phenomenon.

Materials

Concentration of the sample meat ; meat : water = 2 : 1

Added salts ; KSCN (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, moles); KNO_3 (0.5 mole);

KCl (0.5 mole); K_2SO_4 (0.5 mole)

Concentration of salt is expressed in moles of salt solutions resulting when the added salts are assumed to be dissolved completely in water in the meat paste.

Procedure

Eight different kinds of meat pastes are prepared by grinding the sample with each salt respectively and kept at 20°C for 15—20 hours. Then the grade of jellification is estimated organoleptically according to the scale (table 1) previously fixed, and on the other hand, jelly strength is determined by agelometer.

Evaluation

The jellification grade and jelly strength are plotted separately with the added salt as show nin Fig. 2. From the type of the two curves we can group setting ability of fish meat into three grades, namely strong, medium, and weak. In fish meat with strong setting ability a high peak is observed in the lower curve (jellification grade—added salt curve) and a minimum in the upper curve (jelly strength—added salt curve), while fish meat with weak setting ability gives low peak and no minimum in the diagram.

魚肉の坐り現象は魚種によつて著しく異ることが知られている[1]。又著者等の経験からすると，或る場合

1954 年7月 14 日受理（印刷費負担）
東北海区水産研究所業績 第 38 号・東海区水産研究所業績 B 第 158 号

には坐りの面から魚肉の生物化学的特性（魚種・性別・季節等による）を追求することもできそうである。しかし，そのためにはまず，魚肉の坐りの特徴及び難易を確実に判定し，比較し得ることが必要である。然るに現在のところ，坐った魚肉の本質を一義的に示し得るような物理的特性はわかつておらず，又たとえわかつたとしてもその測定は容易ではないであろう。一方簡単に測定し得るゼリー強度とか，押込みに対する抵抗等は坐り現象に伴つておこるある種の物理的性質の量的の変化を表わし得ても，その力学的意義ははつきりとせず，殊に坐りの質的の変化に対してはあまり役立たない。むしろ官能的判定によると，この質的の変化を定性的ながらある程度区別し得ることは既に前報[2]で指摘したとうりである。従つて一般の実験室において簡単でしかも効果的な坐りの判定及び比較の方法としては，現段階では官能的判定を主とし，その補助の意味で物理的測定を併用した方がよいと考えた。官能的判定を主とすれば，種々の魚をそれぞれの産地で容易にしらべることができ，このことは坐りの面から魚肉の生物化学的特性をみようとする場合に甚だ好都合である。但し，主観的な官能検査を主とするのであるから，判定の結果が常に再現性をもつように，又できるだけ細い差異を比較し得るように官能的判定の基準として予め「坐りの尺度」を定めておくと共に，実験条件の吟味が必要である。実際問題としては官能的判定の尺度はかなりの幅をもつたものになりやすいので特に判定の精度を高める工夫が重要である。そのために適当な物理的性質の測定を併用すると共に，添加塩の種類と濃度とを適当に変えたそれぞれの場合を比較することを試みた。特に塩類の条件を色々に変えた場合の比較を加えたのは，添加塩の坐りに及ぼす著しい影響は，塩類と肉蛋白との相互反応に起因するとの考えにもとずいたものである。

本報は以上の方針に基き，各種の魚肉の坐りを比較する場合の比較的望ましい条件を決定すると共に，判定の結果の表現方法を考案したものである。

実　　験

1. 測定条件の吟味

魚肉濃度　魚肉をそのまま用いるよりも，適度の水を加えたものを用いると塩類が魚肉の坐りに及ぼす影響，特に肉の水和状態の微妙な差を見易くする。加える水の量は第2報の実験[2]から大体肉の半量が適当である。即ち魚肉濃度は魚肉：水＝2：1とする。

添加塩の種類及び濃度　ここで添加塩の濃度は肉糊中に含まれている水 37.5cc（魚肉の水分含量を便宜的に 75% と仮定し，魚肉 30g に水を 15cc 添加したときの肉糊中の水の量）に，加えた塩が溶解したと考えたときに生ずる塩溶液のモル濃度で示す。

坐りをおこさせる塩類は多いが[3]，その反応をやゝ詳しく調べられているものは K_2SO_4，KCl，KNO_3，

Table 1. Grade of jellification of fish meat　坐りの程度

Grade 等級	Formation and appearance 外観	
0	粘性を生ぜず，水を遊離	No change, not sticky, lustreless and rosy
1	粘稠な肉糊，つやのある肉色	Sticky paste, lustrous and rosy
2	粘稠性残るも，坐りかけ，つやのある肉色	Begun to get rid of adhesiveness, slightly jellified, lustrous and rosy
3	坐り，つやのある肉色	Jelly, lustrous and rosy
4	坐り，弾力が強い，つやのある肉色	Jelly with high elasticity, lustrous and rosy
5	坐り・弾力が強い，つやのある白色	Jelly with high elasticity, lustrous and whitish
6	坐り，やゝ脆い，つやのない白色	Jelly with brittle structure, lustreless and whitsh
7	坐り，脆い，つやのない白色	Jelly easily crushable, lustreless and whitish

KI, KSCN の5種である[2]。このうち K_2SO_4 を除く各塩は，その濃度と魚肉の坐り易さの程度に応じてかなり等級のちがつた坐り（第1表参照）をおこさせる。それ故，添加塩としてはどの塩を用いてもさしつかえないが，KSCN は特に坐りをおこさせる力が強く，0.1～0.5M の範囲でその濃度に応じて，坐り易いアジ肉に対しては3級から7級の坐りを，アジ肉よりも坐りにくい魚肉に対しては0級から4級位の坐りをおこさせる。従つて 0.1～0.5M の比較的低濃度で最も広い範囲の坐りをおこさせる点で代表的な塩としては KSCN をえらぶことにした。

又 K_2SO_4 は極めて坐りをおこしにくい塩であつて，坐り易いアジ肉の場合，肉: 水＝2：1 だと 0.5M ではただ粘稠な肉糊をつくるだけで坐りをおこさない。従つて，もしアジ肉よりも坐り易いものがあり，KSCN ではおこしている坐りの程度が区別できないものが，K_2SO_4 (0.5M) で区別できる可能性もあると考え，K_2SO_4 も添加塩にえらんだ。

更に坐りの現象に関して陰イオンの間に Hofmeister 順列のみられること[3]は陰イオンと蛋白との間のある種の反応が坐りの生成に重要な役をしていると考えられる。従つて，もし試料とした魚肉中の蛋白質が特にある種のイオンに親和力をもつような場合は，その塩の存在の下では坐りの現象に何か特徴がみられるわけである。このために KCl, KNO_3 をも添加塩の中に加えることは無駄ではないだろう。但しこの場合，各塩の濃度は何れも典型的な坐りの現われる 0.5M をえらんだ。

静置時間及び温度　アジ肉（肉: 水＝2：1）に0.2M の濃度になるように KSCN を加えてすりつぶし 30°C に静置してゼリー強度（以下J.S. と略記する）の時間的変化をみると弾力のある正常の坐りをおこし，J.S. が一定になるまでに3時間を要している[2]。温度が低ければこの時間はもつと長くなると考えられる。然るに実際の場合を考えると，実験開始から肉糊の調製を終るまでにはかなりの時間を必要とする場合も多いので，坐りの測定は翌日（肉糊の調製後 10～20 時間）に行うようにした方が便利である。この条件にあうような静置温度を決定するために，静置温度による J.S. の時間的変化をしらべた。アジ肉を用い，魚肉濃度＝2：1，KSCN (0.2M, 0,5M), KNO_3 (0.5M), KCl (0.5 M) の添加塩の条件で調整された肉糊をそれぞれ 10°, 20°, 30°C に静置したときの J. S. の時間的変化をみたところ，第1図に示すような結果をえた。即ち，肉糊を 20°C に静置すると約 10 時間で坐りは完了し，その状態が 10～20 時間保たれている。一方 10°C では 20 時間後でも坐りの進行は完全でなく，30°C では5時間で坐るが 15～20 時間では J.S. が塩の種類によつて明らかに不同となつている。従つて，静置を 20°C とした。

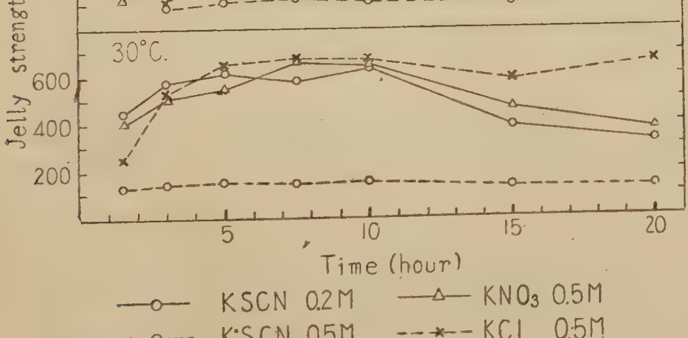


Fig. 1. Course of setting at 10°, 20°, and 30°C. (Horse mackerel meat, Fish meat : Water=2:1)
静置温度(10°,20°,30°C)によるゼリー強度の時間的変化

尚静置時間が長いため，実験中に肉糊の鮮度が著しく低下する懸念のあるときは，肉に添加する水の代りに濃度1万分の 1のフラスキン水溶液を用いたところ，鮮度の著しい低下をある程度までは防止できた。この場合フラスキンが坐りに及ぼす影響は認められなかつた。

Table 2. The amount of salts added (For 30 g of meat and 15 cc. of water)
添加塩の所要量（魚肉 30 g，魚肉：水＝2：1の場合）

Salt \ Concentration	0.1M	0.2M	0.3M	0.4M	0.5M
KSCN	0.36	0.73	1.09	1.45	1.82
KNO_3	——	——	——	——	1.90
KCl	——	——	——	——	1.40
K_2SO_4	——	——	——	——	3.27

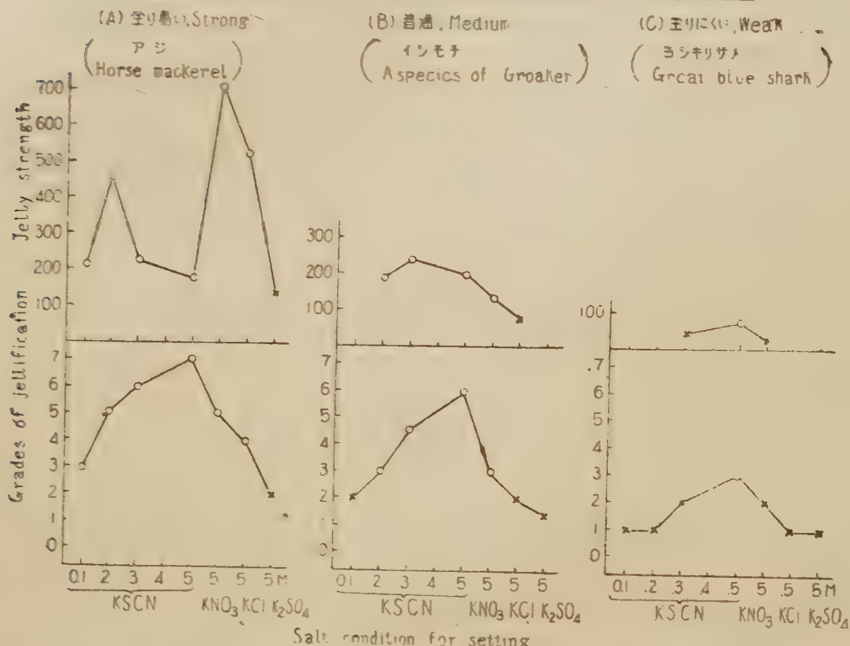


Fig. 2. Three grades of setting ability. 2, 3 の魚肉についての坐り生成能
Ordinate: jelly strength and grade of jellification. Abscissa: Salt conditions for setting.
○ 坐る，Jellified；× 坐らず，Not jellified

官能的判定の尺度　坐りの官能的判定の尺度としては、第2報[2]に用いた坐りの尺度をそのまま用いた(第1表)。

物理的測定　魚肉の坐り現象と関係があり、且容易に測定し得る物理的性質として J.S. を用いた。測定には岡本氏等[6]による Gelometer を用い、結果は暫定的単位として直径 10 mm の球のついた押込み棒がゼリーを破るのに要する重さで示すことにした。

2.　判定方法

肉糊の調製と坐りの測定　乳鉢（直径5～7寸）に所要量（第2表）の塩と水 15 cc を入れ、塩が溶解した後、細砕された試料魚肉 30 g を入れ、均等に擂潰混和し（この操作に約5分を要する）、ここに得た肉糊をシャーレ（直径2～3寸）に移し蓋をする*。このようにして塩の条件の異る8種の肉糊を調整す

* 肉糊は静置時間中に空気と接している表面に薄い被膜の形成が認められることがあるので、官能的判定及び物理的測定が不正確になるのを避ける目的で、シャーレに移した肉糊の上面には空隙をつくらず、肉糊が直接シャーレの蓋に接するようにしておく。

る。20°C に 15~20 時間静置した後，イ）おきている坐りの程度が第1表に示してある 0～7 のどの等級に相当しているかの官能的判定と，ロ）坐りの等級2以上の試料については物理的性状としての J.S. の測定を行う。

結果の表わし方　上記の判定法においては，定性的な坐りの等級と，物理的性状を表わす J.S. との二つが独立して得られる。坐り易さの程度を判定するためには，この二つを一つにまとめた形式で図示した方が見易い。そのために第2図に示すようにして，横軸に添加塩の条件を目盛り，縦軸には下部に坐りの等級（1～7），上部に J.S. を目盛り．坐りの等級及び J.S. のそれぞれの結果を図示する方法をとつた。

前報までに推論したように、魚肉の坐りにおいて蛋白粒子にイオンが界面化学的に吸着される現象が重要な役をなしていれば、本法の測定条件としてえらばれた塩の条件下では，これらのイオンの魚肉に坐りをおこさせる力は下記の如くになる。[2]

$$0.1M\ KSCN < 0.2M\ KSCN < 0.3M\ KSCN < 0.4M\ KSCN < 0.5M\ KSCN > 0.5M\ KNO_3 > 0.5M\ KCl > 0.5M\ K_2SO_4$$

従つて本法の図示法に従うときには，官能的判定による坐りの等級の最高値は常に KSCN 0.5M 附近にあるが，物理的測定で得られる J.S. は必ずしもこの点で最高と限らない。即ち KSCN 0.5M における坐りの等級が6～7の高位にあるときには，そのとき生成している魚肉ゲルは脆いため J.S. は却つて小さくなり，図の下半に示されている官能的判定の曲線に高い山ができるのに対し，J.S. を示す上半の図の曲線にはその極小値を示す谷が現われる。一方坐りが3～5の等級にあるときにはこの谷は認められない。

そこで，この図示法によると魚肉の坐り生成能は次の3つに大別できる。

（A）　坐り易い──8種の添加塩の条件中，坐りの等級が3以上の値を示す場合が多く，その最高値は6又は7で，J.S. にはこの部分に極小値が認められる。

（C）　坐りにくい──坐りの等級が3以上の値を示す場合が少く，その最高値は低く，J.S. には極小値は認め難い。

（B）　普通──（A）と（C）との中間にあるもの。

今 2，3 の結果を例示すれば，第2図の如くで，アジ肉は（A）坐り易い；イシモチ肉は（B）普通；ヨシキリザメ肉は（C）坐りにくいとそれぞれ判定することができる。

考　　察

多くの魚肉では，添加塩の性質に応じて，第1表に掲げてある0～2；3～5；6～7の一連の坐りの等級が認めらそるが，ある種の赤身の魚肉*（例えばマグロ肉）の坐りは，何れの等級に相当するのか判定が困難な場合があつた。即ちそのときのゲルはある程度の剛性をもつており（従つて等級0～2ではない），弾力に乏しく（3～5の等級と判定するのには無理がある），しかも破れの強度は小さくなく，脆いゲルとは判定し得なかつた（即ち6～7とも判定しかねる）。このような坐りとアジ肉其の他の肉で観察されている坐りとの間にみられる差異を比較することはこの判定方法では無理があるように思われ，或は坐り自体の質的な方面での相異，即ち種類の異る坐りではないかとも考えられ，この点は今後の研究に俟ちたい。従つて，上述の判定方法は弾力のあるゲルの生成される坐りの場合に主として適用できるものである。

又，屢々のべたように多くの魚肉では種々の塩が魚肉に坐りをおこさせる力は異なり，一般に

ロダン塩＞硝酸塩＞塩化物＞硫酸塩

なる順位が認められる。しかるに，ある種のサメ肉では添加物の影響を坐りの等級についてみると，上記の一般的の傾向が認められるが，J.S. についてはこれと逆の傾向がみられるというような特殊な結果が得

* 詳細は別に発表の予定

られている*。このような魚肉では，或は坐りに与つている蛋白の特異性のためか，或は蛋白の存在している環境条件のためか，又或はイオンに対する親和力が多くの魚肉と異なつている可能性なども考えられる興味ある例であるが，かかる特異性も本法によつてある程度見出すことができる。

摘　　要

1. 魚肉の坐りに影響を及ぼす諸条件（試料魚肉の濃度，添加中性塩の種類と濃度、静置時間及び温度）を吟味し，官能的判定を主とする魚肉の坐り生成能の判定方法を定めた。

2，魚肉２に対し水１を加えたものを試料とし，これに坐りをおこさせるための添加塩としては KSCN (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5M)；KNO_3 (0.5M)；KCl (0.5M)；K_2SO_4 (0.5M) をそれぞれ使用する。水及び塩を供試魚肉に加えて充分に擂潰混和し，これ等８種の条件のそれぞれの肉糊を調製する（この場合塩の濃度は肉糊中に含まれる水に添加塩が溶解したと考えたときに生ずる塩溶液のモル濃度を以て示す）。これ等の肉糊を 20°C に 15～20 時間静置した後，供試魚肉の坐りの程度を予め作つておいた基準（第１表）に従つて官能的判定によつて定め，物理的測定としてゼリー強度を測定する。ここに得られる２種の測定値を添加塩の条件に対して図示し（第２図），２種の曲線の組合はせから，(A) 坐り易い；(B) 普通；(C) 坐りにくいの３階級に大別して魚肉の坐り生成能の判定を行う。

3，上記の図示法によつて坐りを観察するときには，魚種によつて示される異常な坐り現象や，坐りの機作における特異性などについても，ある程度までの知識を得ることが期待できる。

終りにのぞみ，実験に御助力をいただいた東北水研高橋和子、佐藤富子両氏に厚く感謝の意を表する。

文　　献

1) 清水　亘：日水会誌，12，165—172 (1944).
2) 石田正男：岡田　稔：日水会誌，18，159—170 (1952).
3) 石田正男：岡田　稔：日水会誌，18，117—123 (1952).
4) 松本重一郎：新井とみ子：日水会誌，18，377—384 (1951).

---

* 詳細は別に発表の予定

魚油の油燒に關する研究—X.

野中順三九
（東京水產大学）

Studies on a Kind of Discoloration of Fish-oil —X.

Junsaku NONAKA

In this paper, on the ground of his experimental attainments as below, the auther claims that the usual permanent discoloration of aero-oxidized oleic acid is nothing but the discoloration of acid carbonyl compounds, i. e., aldehydic- or ketonic-acids, as a constituent of the so-called oxidized acids born in the oleic acid.

Namely, to be mentioned in the first place, the author, fractionating the oxidized acids isolated from oleic acid having already suffered the advanced discolorarion, found that the constituents which were strongly colored in dark brown belonged solely to the fraction of carbonylic property, while as for the color tone of the non-carbonylic fractions hydroxylic acids were colorless and the remainder were found to be but of light orangish yellow.

In providing another support for his assertion, the author fractionated on the other hand oleic acid which had been oxidized to some extent but remained still prior to discoloration into fractions consisting respectively of non-carbonyl compounds, neutral carbonyl compounds, and acid carbonyl compounds; he examined the color development of these fractions after the routine procedure and confirmed that only the acid carbonyl compounds were possible to yield stably colored materials.

Finally, by means of 2,4- dinitrophylhenydrazine it has been verified paper- chromatographically that azelaic acid half aldehyde and 9,10- diketostearic acid exist actually in the acid carbonly fracion of oleic acid autoxidized in air. The details of the work, however, will be described in a succeeding paper.

著者は先に，変色を起して居る油脂から酸化酸を除去すると残余の区分が淡黄色に脱色される事から，油脂が変色を起す原因は主として酸化酸の生成によるものであろうと考えた。然しながら，酸化酸は酸化した油脂から得られる混合脂肪酸を沸点30～60°Cの石油エーテルに溶解し，之に不溶性の区分として分離したものであるから，その中には当然 -OH，-CHO，=CO 等の極性基をもつた物質が混在して居る筈であり，予想されるそれ等の物質の大部分は，純粋な状態では無色か黄色であつて褐色を呈する様なものは無い。従つて酸化酸が褐色を呈するのは，大部分の無色の物質が小量の真の着色物質によつて汚染されて居るためであろうと考えられる。

そこで今回は，純オレイン酸から得られた酸化酸の分別と，オレイン酸の自動酸化生成物の内，着色物質の母体となり得る成分とに就て研究したので玆に報告する。

* 1954 年3月 26 日受理

実 験 の 部

1) オレイン酸から得られた酸化酸の分別.

空気を吹込みつゝ，100°C で 50 時間酸化せしめたオレイン酸から常法により酸化酸を分離し，その 7 g を 100cc. のクロロフォルムに溶解し，10 分間水浴上で加熱し，室温に冷却してから -5°C の冷蔵庫中で一夜冷却し，析出した結晶を冷時速かに濾過して灰白色微粉状結晶 1.4g を得た。之を 90%アルコールから数回再結を繰返えして m.p. 131.5～132°C. 白色光輝ある小鱗片状結晶 0.16g を得た。Authentic 9,10-dihydroxystearic acid m.p. 132°C との混融で融点の降下なし，中和価 177.7，理論値 177.4，trans-9,10- dihydroxystearic acid と判定する。90%アルコールから再結した母液は，一旦溶剤を除去してから 60%アルコールで再結を繰返えし，m.p. 93.5°C，白色の微細結晶 0.96g を得た。Authentic 9,10- dihydroxystearic acid m.p. 95°C と混融した時の融点 93.5～95°C，中和価 177.5，よつて cis-9,10-dihydroxystearic acid と判定する。60%アルコールから再結した母液は，溶剤を除去した後 40%アルコールから再結し，m.p. 83°C 白色の結晶微量を得た。Authentic 10- hydroxystearic acid m.p. 84°C と混融した時の融点 83.5～84°C，よつて 10- hydroxystaric acid と判定する。

之等のオキシ酸を分離した残余の区分は，更にカルボニール区分と非カルボニール区分とに分別するため，その 2 g を 50g の無水メタノールに溶解し，氷醋酸 5 g と GIRARD の p 試薬[1] 4g とを加え水浴上で 1 時間煮沸した後，6g の炭酸ソーダを含む氷水 250cc. 中に注加し，全体をエーテルで抽出し，橙黄色の非カルボニール化合物 1.6g を得た。エーテルで抽出した残余の水層に硫酸を加えてその強度を 2 N程度とし，エーテルを重層して一夜放置した後，よく振盪してエーテル層を分取し，水洗，脱水してエーテルを除去し赤褐色粘稠性のカルボニール化合物 0.28g を得た。

本実験に使用したオレイン酸，100°C 50 時間空気酸化したオレイン酸，及び，酸化酸から分離した非カルボニール区分の性状は第 1 表に示す如くであり，GRAF 氏[2] のヒドロキシルアミンによるアルデヒード，ケトン，酸無水物，エステル，ラクトン等の定性反応を，酸化酸のカルボニール区と非カルボニール区とに就て行つた結果は第 2 表に示す如くである。

Table 1. Properties of intact oleic acid, oxidized oleic acid prepared through 50 hours aeration at 100°C, and the non- carbonyl fraction contained in the oxidized acid isolated from the aerated oleic acid.

	Acid value	Sapon. value	Iodine value	Peroxide oxygen*1	Oxidized acid %	Hydroxy value	mol. wt. (Rast)*2
Intact oleic acid	199.3	0	89.87	0	0	—	—
Aerated oleic acid	159.6	283.1	19.94	4.05	40.0	56.6	378.6
Non-carbonyl fraction in oxidized acid	134.3	240.1	23.31	—	—	127.5	411.8

*1 0.01N・$Na_2S_2O_3$ in cc., per 1g oil.

*2 Camphor as solvent.

Table 2. GRAF test for carbonyl and non-carbonyl fractions in the oxidized acid isolated from the aerated oleic acid.

	Ketone	Aldehyde	Acid anhydride	Ester or lactone
Non-Carbonyl fraction	—	—	—	+
Carbonyl fraction	+	—	+	—

尚カルボニール区分に就て，インドール塩酸反応[3] を行つたところアルデヒードアセタール又はアルデヒード重合体の存在する事が認められた。

2) 自働酸化せるオレイン酸中の着色物生成因子.

前の実験に使用したと同一の純オレイン酸を濾紙に塗布し，23 日間室内散乱光線下で自働酸化せしめた後エーテルで抽出し，非カルボニール区，中性カルボニール区及び酸性カルボニール区の三区に分別し，各区をアルカリと処理した時の変色の有無，次で之を酸で処理した時の脱色の有無を調べた。

カルボニール化合物の分離には、GIRARD の P 試薬と酸性亜硫酸ソーダ濃厚水溶液との両者を別個に試みたが、後者の場合は結晶性附加物のみでなく酸性亜硫酸ソーダの処理液全部を使用した。酸性カルボニール化合物の分離に際しては、全カルボニール化合物のエーテル溶液を重炭酸ソーダ水溶液で処理して酸性カルボニール化合物を水層に移行せしめて分液し，水層を硫酸酸性にして遊離する酸性カルボニール化合物を新たなエーテル層に採り，エーテル層を夫々飽和塩水で水洗した後無水芒硝で脱水し，減圧下でエーテルを駆除した。尚別に，此の実験に用いた酸化せるオレイン酸の一部を窒素気流中で 70°C に 14時間加熱し，過酸化物態酸素量を零としたものに就ても同様の実験を試みた。

何れの場合も得られた非カルボニール区分は黄色乃至橙黄色を呈し過酸化物態酸素は事実上零と見做された。アルコール性加里を加えて加温すると橙赤色に変色を起すが，鉱酸を加えて酸性にもどすと元の色調にまで脱色される。中性カルボニール区分は橙色油状で明かにペラルゴン及びヘプチール・アルデヒード臭が感ぜられた。アルコール性加里を加えて加温すると赤褐色に変色するが，酸性にもどすと黄色にまで脱色される。アルコール性加里の代りに濃アムモニア水を用いてもほゞ同様の結果が得られるが，酸性にした時完全には脱色されず橙褐色の色調が残る傾向である。

酸性カルボニール区分は何れも橙黄色油状，室温で大部分が結晶として析出する。醋酸様の刺戟性臭気強し。此の区分はアルカリはもとより，僅かな加熱，その他種々の試薬と極めて鋭敏に反応して不可逆的に暗褐色に変色し，酸性にして脱色されない。

結果の考察

実験1から，酸化酸は外観上均一な着色物質の様に見えるが，無色のオキシ酸や橙黄色の非カルボニール性重合脂肪酸が大部分を占め，真に褐色を呈するのはカルボニール区分であり，その量は酸化酸の 14 %程度に過ぎない事が判る。更に実験2の結果によれば，自働酸化せる油脂中に生成されたカルボニール化合の総てが変色の母体となる訳ではなくて，主として変色に関与する物質は酸性カルボニール化合物である事が判る。ところで已に報告した様に,[3] オレイン酸から誘導されると考えられるカルボニール酸の内，アゼライン酸ハーフアルデヒードや，9,10- ヂケトステアリン酸等はアルカリの作用により強く変色を起し,前者は酸性にもどしても脱色されず安定な着色物質を与えるけれども,アゼライン酸ハーフアルデヒードの低位同族体や9.10- ヒドロキシ・ケトステアリン酸等にはこの性質が無い。従つて真に着色物質の母体となり得る物質は酸性カルボニール化合物の内の更に限られた一部の物質に過ぎないと考えられる。

実験2に於て，Peroxide number 50.3 の自働酸化せるオレイン酸を酸性亜硫酸ソーダや GIRARD の P 試薬で処理した残余の非カルボニール化合物区分の Peroxide number は事実上零になつた。即ち此の場合カルボニール化合物の沈澱試薬は，現に生成されて居るカルボニール化合物と附加物を作るばかりでなく,同時にそこに存在した過酸化物をも還元的に分解したものと考えられる。過酸化物の還元分解に際してはカルボニール化合物の生成される公算が大きいが，もし本実験に於ても過酸化物が分解すると同時にカルボニール化合物が生成されて居るとするならば，此の新生したカルボニール化合物は過剰に存在するカルボニール沈澱試薬によつて沈澱せしめられている筈である。従つて玆に分離されたカルボニール区分の中には本来の自働酸化の結果生成されたカルボニール化合物と，カルボニール沈澱試薬の作用によつて新生されたものとが共存する事になる。ところで，此の新生されたかも知れないカルボニール化合物が,天然の自働酸化によつては生成されないで，過酸化物の還元的分解過程に於てのみ生成されるものであるとすると,此の実験結果を以て天然に起る油脂の変色機構を推論するのは危険である。そこで此の様な困難をさける意味から，何等試薬を加えず窒素気流中で 70°C に 14 時間加熱して過酸化物を分解し，あらかじめ

Peroxide number を零とした油脂について前と同じ実験を繰返えした処，全く同様に変色の主体となる物質は，酸化カルボニール区分に偏在して居る事を認めた。従つてこれらの実験によつて分離された酸性カルボニール化合物は，天然の自働酸化に於て生成される酸性カルボニール化合物の組成と大差なきものと考えて差支えあるまい。

尚茲に分離された酸性カルボニール化合物の 2.4- dinitrophenylhydrazone を石油エーテル・氷醋酸混液を展開剤としてペーパークロマトグラフィーを行い，アゼライン酸ハーフアルデヒード及びチケト・ステアリン酸が実在する事を確認したがその詳細は続報で報告する。酸化酸から分離した非カルボニール酸は，中和価から算出した分子量が 417.8 でラスト法で測定した分子量 411.8 と比較的よく一致して居る。今分子量を仮に 412 としてそのヒドロキル価 127.5 から一分子当りの -OH 基の数を計算して見ると 0.93 となる。そこで此のものが二塩基酸で，その内 90% が安定なラクトンを形成し得る -OH 基を1個もつて居ると考えると，

$$\text{中和価} \times 2 \times \frac{90}{100} = 240 \text{（鹼化価の実測値 240.1）}$$

の式で示されるように鹼化価の計算値と実測値とが甚だよく一致する。この様な簡単な計算から此の物の構造を推論する事は多分に危険を蔵しては居るが，計算の結果から見ると，此の重合酸は単にオレイン酸2分子が重合したダイマーの様なものでは無い様に考えられる。

終りに御懇篤なる御指導と本校の御校閲を賜りたる東京大学教授農学博士森高次郎先生に深厚なる謝意を表す。尚本研究を行うに当り研究費の一部は農林省水産業技術試験研究費によつて支払われた事を附記する。

引 用 文 献

1) Girard, Sandulesco : Helv. chim. Acta, 19, 1095 (1936)
2) 船久保 : 有機化合物確認法，上巻（養賢堂） 昭. 29, P.339.
3) 藤 田 : 系統的有機定性分析（共立出版） 昭. 28, P.99.
4) 昭和 27 年 9 月 日本水産学会例会に於て講演; 昭和 28 年度農林省水産技術試験研究成果業績に発表。

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—VII. ヨロイザメ科 (*Dalatiidae*) 肝油の炭化水素含量について

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎
(東海区水産研究所)

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—VII. Hydrocarbon Content in the Liver Oil of the Order of "yoroizame", *Dalatiidae*

Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO and Kisaburo SUGII

The present paper deals with chemical analysis of the liver oil of sharks belonging to *Dalatiidae* which are "yoroizame", *Dalatias licha*, "ondenzame", *Somniosus pacificus* and "kaeruzame", *Heteroscymnus longus*.

Shown in Tables 1, 3 and 5 are date of fishing, fishing area and major morphometric characters of these sharks.

In *Dalatias* used for the study, the weight of the liver averaged about 20% of the body weight, and the oil content of the liver was similar to those of the sharks reported previously[1),2),3)]. However, the liver weight and the oil content in the livers of two other species were less than those of *Dalatias* (Table 2, 4 and 6).

The hydrocarbon content in the liver of *Dalatias* was found the highest of these species and followed by these of *Heteroscymnus* and *Somniosus* in this order.

The relation of the unsaponifiable matter content and the hydrocarbon content of the liver oil in *Dalatias* is proportional as in the the case with the sharks studied on the previous occasions. But the hydrocarbon of the liver oil from *Heteroscymnus* is remarkably lower in amount than the unsaponifiable matter content in the same sample. The case is the same with *Somniosus* (Fig. 1).

The liver oil of *Heteroscymnus* and *Somniosus* have a great amount of vitamin A, detail of which will be reported in the near future.

I 緒 言

著者等は前報[1)2)3)]迄にユメザメ *Centroscymnus owstoni*, ヘラツノザメ類 *Deania* spp. 及びアイザメ類 *Centrophorus* spp. の肝油或は卵油の炭化水素含有量及びその消長についての研究結果を発表した。

本報に於てはヨロイザメ科 (*Dalatiidae*) の三種の鮫類の肝油中の炭化水素含量について報告する。ヨロイザメ科には三属があり各属1種の鮫が知られている。即ちヨロイザメ *Dalatias licha* (BONNATERRE), オンデンザメ *Somniosus pacificus* BIGELOW et SCHROEDER 及びカエルザメ *Heteroscymnus iongus* TA

1954年7月24日受理（印刷費負担）東海区水産研究所業績 B 第155号

NAKA である。

これ等の鮫類は既報の鮫と混獲されるもので漁獲高は少い。これ等の中ヨロイザメ及びオンデンザメの肝油中の squalene に就ては辻本[4]の報告があり，カエルザメのビタミン A 含量については著者等[5]が報告している。

以上の3種の中ヨロイザメ肝油は炭化水素含量が最も多く，カエルザメこれにつぎオンデンザメは最も少い。

カエルザメ及びオンデンザメの肝油はビタミン A を濃厚に含む点で他の深海産鮫類と大いに異る。この点に就ては別に報告する。

II 実 験 の 部

(i) ヨロイザメ肝油について

ヨロイザメは太平洋岸の深海で漁獲されるが外国にも広く分布している。体色は暗褐色で頭部が短少である。尚ヨロイザメのことを大磯ではコツブリ，焼津ではアマザメ，台湾では黒蕃沙という。ヨロイザメ及びその肝臓を写真 1，2 に示す。試料は3尾でこれ等の魚体記録を Table 1 に示す。3尾共雌で雄の試料の無いのは遺憾であつた。

肝油は淡黄色の透明な液体で他の深海産鮫の肝油と同様である。試料の肝油を各別にその性状，不鹸化物と炭化水素の性状及び炭化水素の割合を夫々測定或は算出した結果をとりまとめ Table 2 に示す。

Table 1. 試料としたヨロイザメの漁獲日，漁場及び魚体記録

List of the samples of *Dalatias* with morphometric data.

試料番号 Sample number	性別 Sex	漁獲年月日 Date of fishing	漁場 Fishing area	体長 (cm) Body length	体重 (g) Body weight (A)	肝臓重量 (g) Liver weight (B)	体重に対する肝臓の割合 (%) B/A×100	肝臓の含油量(%) Oil content in liver
125	♀	9/18/1951	大磯(神奈川県) Oiso(Kanagawa pref.)	131	30200	5250	17.4	80.0
196	♀	11/6/1953	焼津(静岡県) Yaizu(Shizuoka pref.)	131	24300	5820	23.9	78.4
2010	♀	10/9/1941	東港(台湾) Tongkong (Formosa)	117	20000	4200	21.0	72.0

Table 2. ヨロイザメ肝油とその不鹸化物の性状

Charactersistics of liver oil of *Dalatias* and its unsaponifiable matter

試料番号 Sample number	肝油 Liver oil				不鹸化物 Unsaponifiable matter			肝油中の炭化水素含量(%) Hydrocarbon in liver oil	炭化水素の屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon
	比重 d_4^{15} Specific gravity	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	不鹸化物含量(%) Unsap. matter content	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	炭化水素含量(%) Hydrocarbon content		
125	0.8857	1.4700	196.0	54.50	1.4750	255.5	59.72	32.55	1.4850
196	——	1.4755	216.7	64.24	1.4813	282.3	72.86	46.81	1.4889
2010	0.8717	1.4770	265.4	83.90	1.4805	323.2	86.90	72.90	1.4830

表に見るようにヨロイザメに於ても炭化水素の含量は個体により相当開きが見られる。



写真 1.　ヨロイザメ *Dalatias licha* (Bonnaterre) 東港（台湾）産
Yoroizame at Tongkong, Formosa



写真 2.　ヨロイザメの肝臓
Liver of "yoroizame"

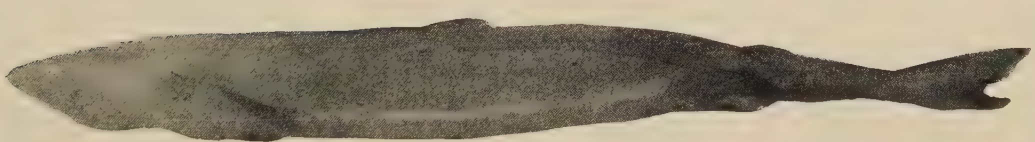


写真 3.　オンデンザメ *Somniosus pacificus* Bigelow et Schroeder 大磯産
Ondenzame at Oiso, Kanagawa pref.

（ii） **オンデンザメ肝油について**

オンデンザメもヨロイザメと同じく相当広い範囲に分布する。体色は茶褐色である。オンデンザメの外観を写真3に示す。試料は3尾でこれ等の魚体記録を Table 3 に示す。

Table 3. 試料としたオンデンザメの漁獲日，漁場及び魚体記録

List of the samples of *Somniosus* with morphometric data

試料番号 Sample number	性別 Sex	漁獲年月日 Date of fishing	漁　場 Fishing area	体　長 (cm) Body length	体重 (g) Body weight (A)	肝臓重量 (g) Liver weight (B)	体重に対する肝臓の割合 (%) B/A×100	肝臓の含油量(%) Oil content in liver
3	♀	10/23/1950	大磯(神奈川県) Oiso(Kanagawa pref.)	118	15000	2400	16.0	50.3
11	♀	12/4/1950	〃	85	5400	900	16.7	60.0
148	♂	7/20/1952	館山（千葉県） Tateyama (Chiba pref.)	87	5050	980	19.4	60.2

表に見るように体重に対する肝臓重量の割合は深海鮫としては小さく肝臓中の含油量も亦少い。

試料の肝油を各別にその性状，不鹼化物と炭化水素の性状及び炭化水素の割合を測定，算出した，結果をとりまとめ Table 4 に示す。

Table 4. オンデンザメ肝油とその不鹼化物の性状

Characteristics of liver oil of *Somniosus* and its unsaponifiable matter

試料番号 Sample number	肝　油 Liver oil				不鹼化物 Unsaponifiable matter		肝油中の炭化水素含量 (%) Hydrocarbon in liver oil	炭化水素の屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon
	比重 d_4^{15} Specific gravity	屈折率 n_D^{36} Refractive index	沃素価 Iodine number	不鹼化物含量(%) Unsap. matter content	屈折率 n_D^{40} Refractive index	炭化水素含量 (%) Hydrocarbon content		
3	0.8975	1.4670	172.8	29.4	1.4732	54.4	16.0	1.4820
11	0.9000	1.4608	88.6	29.8	1.4630	7.7	2.3	——
148	——	1.4656	84.6	30.1	1.4690	11.0	3.2	——

表に見るように炭化水素の含量は非常に少い。

（iii） **カエルザメ肝油について**

カエルザメは相模湾，駿河湾で漁獲される。オンデンザメに似て体色は褐色である。肝臓は他の深海産鮫よりはるかに細くて小さい。試料は4尾でこれ等の魚体記録を Table 5 に示す。

Table 5. 試料としたカエルザメの漁獲日，漁場及び魚体記録
List of the samples of *Heteroscymnus* with morphometric data

試料番号 Sample number	性別 Sex	漁獲年月日 Date of fishing	漁場 Fishing area	体長 (cm) Body length	体重 (g) Body weight (A)	肝臓重量 (g) Liver weight (B)	体重に対する肝臓の割合 (%) B/A×100	肝蔵の含油量(%) Oil content in liver
2011	♀	12/9/1949	由比(静岡県) Yui (Shizuoka pref.)	106	15000	1600	10.7	80.0
177	♂	10/2/1953	大磯(神奈川県) Oiso(Kanagawa pref.)	83	4900	800	16.3	68.8
209	♂	12/22/1953	焼津(静岡県) Yaizu(Shizuoka pref.)	87	5570	820	14.7	72.7
210	♀	2/19/1954	〃	126	19500	3500	17.9	70.3

表に見るように体重に対する肝臓重量の割合はオンデンザメと同じく小である。

試料の肝油を各別にその性状，不鹸化物と炭化水素の性状及び炭化水素の割合を夫々測定，算出した結果をとりまとめ Table 6 に示す。

Table 6. カエルザメ肝油とその不鹸化物の性状
Characteristics of liver oil of *Heteroscymnus* and its unsaponifiable matter

試料番号 Sample number	肝油 Liver oil			不鹸化物 Unsaponifiable matter				肝油中の炭化水素含量(%) Hydrocarbon in liver oil	炭化水素の屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon
	比重 d_4^{15} Specific gravity	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	不鹸化物含量(%) Unsap. matter content	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	炭化水素含量(%) Hydrocarbon content		
2011	0.8915	1.4680	162.3	56.80	1.4740	——	43.30	24.60	1.4650
177	——	1.4673	106.6	37.96	1.4719	127.1	18.80	7.41	——
209	——	1.4723	174.4	52.62	1.4798	235.0	59.22	31.16	1.4877
210	——	1.4675	123.0	26.30	1.4739	189.5	43.80	11.52	1.4881

表に見るように炭化水素含量はオンデンザメよりは多いようである。

(iv) ヨロイザメ科の各鮫肝油の不鹸化物含量と炭化水素含量との関係について

Table 2, 4 及び 6 よりヨロイザメ，オンデンザメ及びカエルザメについて夫々の肝油中の不鹸化物含量と炭化水素含量との関係を図示すれば Fig. 1 のようになる。第4報及び第5報で既に述べたようにユメザメ及びヘラツノザメでは夫々の肝油中の不鹸化物含量と炭化水素含量との関係は大体比例関係をなしている。（図中の線はユメザメ肝油中の不鹸化物含量と炭化水素含量の関係を示す回帰直線である。）図に見るようにヨロイザメ肝油はユメザメ肝油と同じく炭化水素含量と不鹸化物含量と比例関係を示している。カエルザメ肝油は図及び表に見るように不鹸化物含量の割合に炭化水素含量が少くユメザメ肝油等に見られるような比例関係を示さず一定の関係を摑み難い。オンデンザメ肝油もこれに似ている。

深海産鮫肝油は一般にビタミン A の少いのに拘わらずカエルザメ及びオンデンザメの肝油中にビタミン A の多いことと不鹸化物含量に比し炭化水素含量の少いこと等は深海産鮫類に於てはビタミン A の代謝と炭化水素の消長と何等かの関係があることを思わしめる。

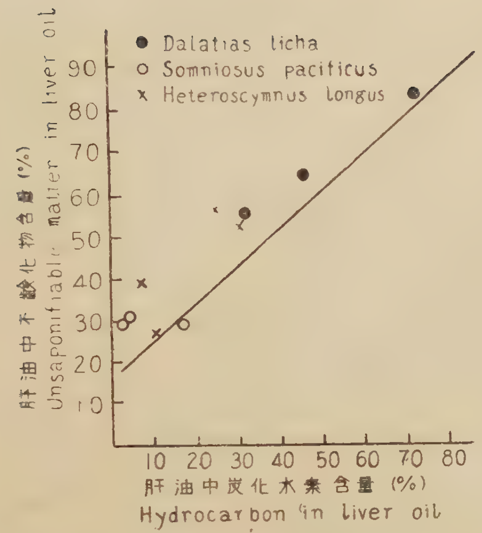


Fig. 1. ヨロイザメ科の鮫肝油の不鹸化物含量と炭化水素含量との関係
Relation between unsaponifiable matter and hydrocarbon content in liver oil of sharks of *Dalatiidae*

Ⅲ 摘　　要

ヨロイザメ科に属するヨロイザメ，オンデンザメ及びカエルザメの魚体調査を行い各肝油についてその炭化水素含量を測定し次のことを知つた。

1. ヨロイザメ科のサメの体重に対する割合は，ヨロイザメ最も多く約 20 %を占めるがオンデンザメ，カエルザメは比較的少い。

2. 肝臓の含油量はヨロイザメが前報迄の鮫と略ゝ等しいが他は稍ゝ少い。

3. 肝油中の炭化水素含量はヨロイザメは比較的多く，カエルザメこれに次ぎオンデンザメは最も少い

4. 肝油中の不鹸化物含量と炭化水素含量との関係はヨロイザメでは前報迄のユメザメ，ヘラツノザメと同様に比例関係をなしカエルザメは不鹸化物に較べて炭化水素の量が少くユメザメ等のような比例関係をなさずオンデンザメもこれに似ている。

文　　献

1) 東，金子，杉井：本誌，**19**，836～850 (1953).
2) 同　上　：同　上，851～861 (1953).
3) 同　上　：同　上，862～869 (1953).
4) 辻本："肝油の研究"，1 版，丸善，東京 (1936)，pp. 265～268，300～301.
5) 東，平尾，山田，菊地：ビタミン，**7**，158～162 (1954).

天然ビタミン油よりビタミンA濃縮物を経済的に製造する方法の研究—I. 加工油の分子蒸溜

東　秀雄・新間彌一郎・衣巻豊輔
(東海区水産研究所)

Studies on the Economical Manufacture of Vitamin A Concentrate from Fish Liver Oil.—I. Molecular Distillation of Modified Oil

Hideo HIGASHI, Yaichiro SHIMMA and Toyosuke KINUMAKI

The purpose of this work is to establish the foundation for preparating vitamin A concentrate or vitamin A itself from fish liver or visceral oil on an industrial scale.

The present report deals with a study on the molecular distillation of modified oil. Where the word "modified" is defined as any treatment which changes the composition and properties of oil. Three different treatments used for the study are interesterification proposed by E. W. ECKEY, transesterification and selective esterification.

The results obtained are as follows.

a) In the case of the distillation of interesterified oil, yield of distilled oil at a low temperature increases, and vitamin A is a littel difficult to be distilled as compared with that of unmodified oil. The rate of concentration of vitamin A is lower than that of unmodied oil (tables 1,4 and figure 1).

b) In the distilllation of completely transesterified oil with methanol, vitamin A remains in the residue after a greater part of methyl esters is distilled. But the rate of concentration is by far lower than that of unmodified oil, because a fair portion of vitamin A is distilled with methyl esters. This phenomenon is due to a fact that in the transesterification, vitamin A ester contained in natural liver oil chages to vitamin A alcohol which is distilled at a lower temperature (tables 1,5,6 and figure 1).

c) Condition of selective esterification under which 80 to 90 per cent of vitamin A remains in ester form, while glycerides are esterified as much as possible, is studied (figure 2).

This condition is obtained by regurating the amount of sodium methoxyde as catalyst, volume of methanol, time of reaction and temperature.

When selectively esterified oil is used, it is possible to distil methyl esters which contain practically no vitamin A. Accordingly, the rate of concentration of vitamin A by this method is always much higher than that by unselective esterification described in paragraph b and sometimes higer than the rate concentraitng from unmodified oil (tables 2,3,7,8,9,10 and figure 1).

1954年7月24日受理(印刷費負担) 東海区水産研究所業績B第153号

緒　言

近時米国に於けるビタミンA合成は長足に進歩し，その量産化と共に漸次合成品の価格は引下げられ，それに応じて我が国のビタミン油の価格も下落し，ビタミン油殊に高単位物の輸出の将来が案ぜられている。殊に最近はビタミンA合成業者は天然ビタミン油の Fishiness （魚臭）の不快さを非常に宣伝し，米国内のビタミンA需要の大半を合成Aを以てせんとする意図を明にして居り米国に於けるビタミン油の用途も次第に合成品により置替えられんとしている。我が国に於てすらビタミン剤，強化食品に魚油臭ある高単位ビタミン油を嫌い，合成品を輸入してこれに当てる傾向が最近特に顕著である。

ビタミン油は我が国の重要輸出品であり，外貨獲得のためにその輸出増進を図る必要があるばかりでなく，水産業にとつてもビタミン油の原料である魚類内臓の価格は魚価の相当部分を占めている実状であつて合成ビタミンAの出現により，ビタミン油の需要が減少するのを漫然と傍観している訳にはゆかない。これが対策として，品質に於ても価格に於ても合成Aに匹敵し得る製品をビタミン油より製造することを可能ならしめ，ビタミン油の需要を更に増大せしめることが必要である。

斯かる見地からビタミン油を原料としてビタミンAを経済的に濃縮し，合成ビタミンAと品質に於ても，価格に於ても充分対抗し得る製品を得る方法の研究を徹底的に行うことにした。

ビタミンAの濃縮法として従来多くの研究がある。工業的に実施可能な方法を大別すれば分子蒸溜法，鹼化法，溶剤抽出法等である。合成Aに対抗できる製品を得るためにはこれ等の濃縮法を合理的に組合せ又その処理法に就ても改良すべき点が多々あるのでAの濃縮，精製法について更に検討を加える必要がある。

分子蒸溜法は戦後我が国でも工業化に成功した一種のビタミンA濃縮法であり，本邦に於けるビタミン油の分子蒸溜に就ての報告も多数見られる。[1)2)3)4)5)6)]

これ等の研究はいづれも原料ビタミン油をそのまゝ或は脱酸精製せる油を分子蒸溜せる場合の研究である。

肝油を分子蒸溜することによりビタミンAは濃縮されるが分子蒸溜による濃縮率はビタメンAの経済的な回収率を考慮する場合には通常 10 倍程度であつて低単位肝油から一回の分子蒸溜によつて合成品に匹敵する高単位の濃縮物を採る事は不可能である。

また分子蒸溜によつて得られた濃縮油をそのまゝ更に繰返して蒸溜する場合には濃縮効果は最初の場合より劣るので高単位ビタミンAを経済的に濃縮する方法としては繰返し蒸溜は不適当とされている。

分子蒸溜に先だち何らかの加工処理を施してグリセリドなり不鹼化物なりの構造を変えた後分子蒸溜を行えば濃縮率或は蒸溜様式が普通の精製ビタミン油或は一度分子蒸溜を行つて得た溜出油をそのまゝ再び分子蒸溜せる場合と異ることを予想した。この場合加工法として著者等は油脂の構造，変革法として一般に知られている Eckey 法，エステル化の二つを撰びそれ等の加工処理を行つた油を分子蒸溜してその濃縮効果を検討して見た。

実験並びに考察

装置

本研究の分子蒸溜は総て東芝製 1kg 仕込流下式分子蒸溜器を用いた。この装置の詳細については既に報告した。[1)]

試料

実験に用いた試料は次の３種である。

ビタミン油A

日之出食品株式会社より提供された油鮫肝油，1950 年 12 月上旬青森に水揚げされた油鮫の肝臓より採油

された。ビタミンA含量は 13,000U.S.P.U/g，不鹼化物含量は 17.1%。

ビタミン油B

北海道大進産業株式会社より提供されたもので油鮫肝油(ビタミンA2,550 単位)を分子蒸溜した後得た溜分(収量 25 %)である。ビタミンA含量6,525U.S.P.U/g不鹼化物含量 13.65 % 屈折率 n_D^{40} 1.4645

ビタミン油C

北海道大進産業株式会社より提供された油鮫肝油の分子蒸溜油

ビタミンA含量51,000U.S.P.U/g不鹼化物含量 14.5% 屈折率 n_D^{40} 1,4681

I 加工を行わざるビタミン油の分子蒸溜

次に行う一連の実験の対照とするために試料のビタミン油A，B，Cにつき 子蒸溜を行つた。その結果を Table 1，2 及び3に示す。

Table 1. ビタミン油Aの分子蒸溜
Distillation of vitamin oil A

	温度 Temperatue °C	溜出油収量 Yield of distilled oil		ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total Vitamin A	ビタミンA回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration
		重量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(1,020)gr.	—	U.S.P.U. 13,000	×10⁵ 132.6	% —	—
Fr. 1	220	11.4	1.12	119,000	13.55	10.2	9.16
Fr. 2	230	15.	1.48	146,000	21.9	16.5	11.22
Fr. 3	240	37.	3.63	90,700	33.55	25.3	6.98
Fr. 4	250	75.5	7.4	28,200	21.3	16.05	2.17
Fr. 5	260	130.1	12.77	11,300	14.7	11.1	0.87
残渣 Residue	—	75.1	73.6	1,900	14.27	10.75	0.14

Table 2. ビタミン油Bの分子蒸溜
Distillation of vitamin oil B

	温度 Temperature °C	溜出油収量 Yield of distilled oil		ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration
		重量 Weight	%				
原油 Orig. oil	—	(982)gr.	—	U.S.P.U. 6,350	×10⁴ 624	% —	—
Fr. 1	240	25	2.54	36,100	90.1	14.4	5.69
Fr. 2	250	24	2.44	51,250	123	19.7	8.08
Fr. 3	260	34	3.46	35,200	119.6	19.2	5.54
Fr. 4	270	73	7.44	17,420	127.2	20.4	2.74
残渣 Residue	—	826	84.2	1,430	117.8	18.9	0.23

Table 3. ビタミン油Cの分子蒸溜
Distillation of vitamin oil C

	温度 Temperature °C	溜出油収量 Yield of distilled oil		ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率 Recoverg of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration
		重量 Weight.	%				
原油 Orig. oil	—	(510)gr.	—	U.S.P.U. 51,000	×10⁵ 261	% —	—

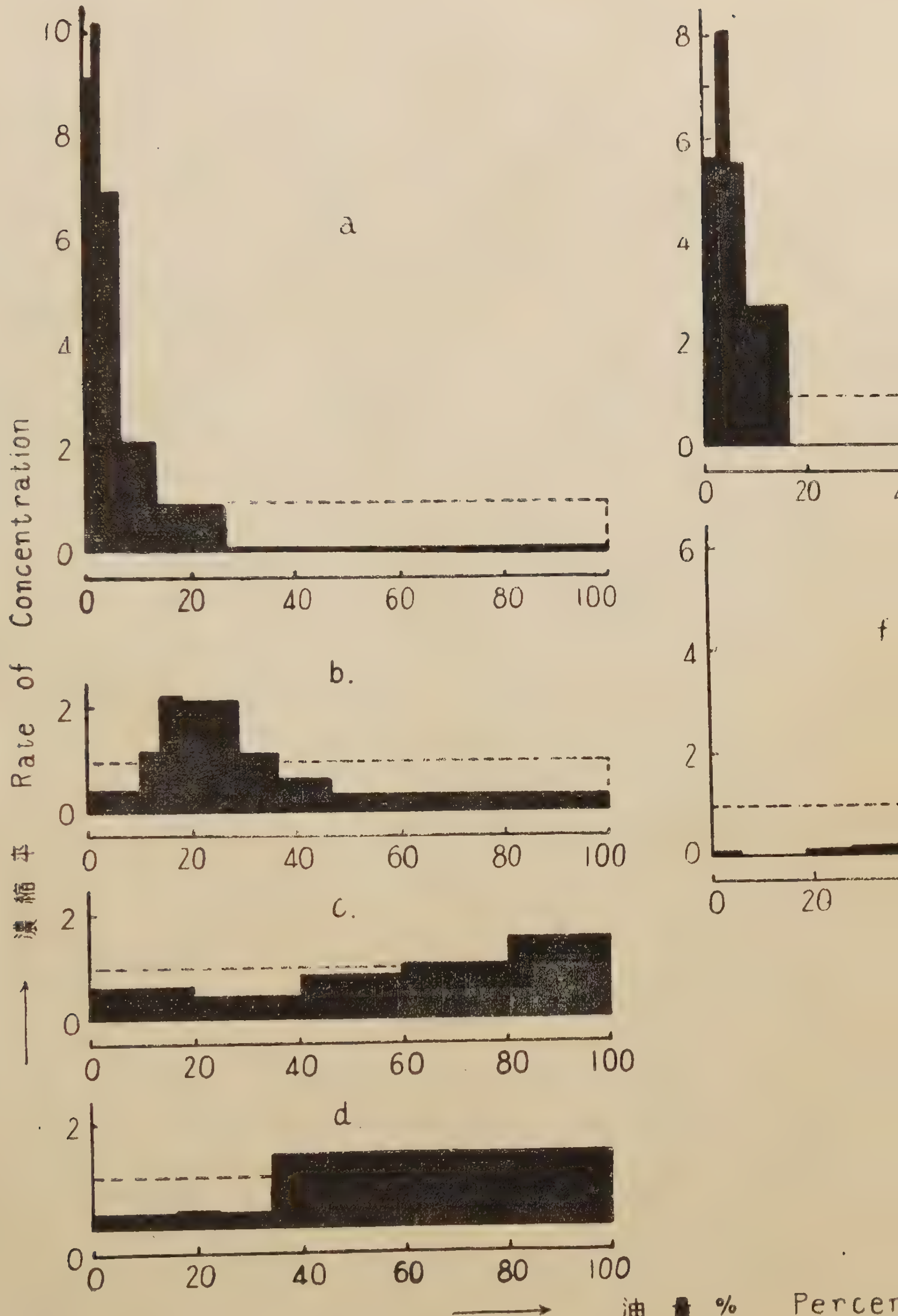


Fig 1. 通常分子蒸溜と加工油の分子

Comparison of distillation

. ビタミン油Aの通常分子蒸溜 — Distillation of unmodified vitamin oil A

. Eckey 法処理を行つたビタミンA油の分子蒸溜 — Distillation of interesterified vitamin oilA

. エステル化したビタミン油Aの分子蒸溜(其の 1) — Distillation of transesterified vitamin oil A(Example 1)

. エステル化したビタミン油Aの分子蒸溜(其の 2) — Distillation of transesterified vitamin oil A(Example 2)

Fr. 1	—	39	7.7	94,000	36.6	14	1.8
Fr. 2	—	40	7.8	124,000	49.7	19	2.4
Fr. 3	—	38	7.5	142,000	54	20.7	2.8
Fr. 4	—	65	12.7	91,000	59.2	22.6	1.8
Fr. 5	—	90	17.6	34,500	31.1	11.9	0.7
残渣 Residue	—	239	46.7	4.420	10.5	4.3	0.09

Ⅱ　Eckey 法処理を行つた肝油の分子蒸溜

ここに云う Eckey 法とは Sodium methoxyde (MeONa) を触媒とし，グリセリドの脂肪酸基の相互交換を行う方法のことで Eckey がその方法について詳細に報告している[7]。この処理を行うことによりグリセリドの組成が変革され固体酸と液体酸の Mixed glyceride の混合物より，ある条件では固体酸のみよりなるグリセリドが生成される。Eckey 法処理を行つた後分子蒸溜をすれば処理せざるものを分子蒸溜した場合とは違つた結果を得ると予想した。

先づビタミン油を精製*後触媒として MeONa が油に対し 0.3% の割合となるように MeONa のメタノール溶液**を加え，50°C 30 分更に氷冷し 30 分攪拌を継続したる後密栓し室温で 42 時間放置する。醋酸を加え中和後室温にて析出せる固体脂を濾別し液体油を得る。この場合得られた液体油の歩留は原ビタミン油の約半分であつたが，そのビタミンA単位は 12,480 U.S.P.U./g で原油の単位 11,600 U.S.P.U./g に比し，単位の上昇は極めて僅かであつた。この油を貯蔵中A単位は 1,0600 U.S.P.U./g となつたが，これを分子蒸溜にかけた。その結果を Table 4 に示す。

Table 4.　Eckey 法処理油の分子蒸溜

Distillation of interesterified vitamin oil A

	温度 Temperature °C	溜出油収量 Yield of distilled oil 重量 Weight	%	ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration
				U.S.P.U.	×10⁴	%	
原油Orig.oil	—	(430)gr.	—	10,470	450	—	—
Fr. 1	210	41	9.53	4,560	18.7	4.16	0.44
Fr. 2	230	17	3.96	12,400	21.1	4.7	1.18
Fr. 3	270	18.5	4.3	24,040	44.5	9.89	2.21
Fr. 4	300	44.5	10.35	23,620	105	23.4	2.16
Fr. 5	310	33	7.68	12,500	41.25	9.17	1.19
Fr. 6	320	47.5	11.03	6,910	32.8	7.3	0.66
残渣 Residue	—	228	53.15	3,200	73	16.22	0.31

これを(I)の加工を行わざる肝油の分子蒸溜（以下通常分子蒸溜と略す）の結果（Table 1）と比較すれば次の点が特徴のように見受けられた。(Fig 1 参照)

i ）最高濃縮溜分の濃縮率は 2,3 倍であつて通常分子蒸溜に於ける最高溜分の濃縮率 11 倍に比し遙かに劣る。

ii ）ビタミンA以外の油が低温で多量に溜出して来るのに反しビタミンAは溜出し難くなる様である。

* 脱酸，脱水後油に対し焼成アルミナ 1% 活性鉄 2% を加え不活性ガスを通じつゝ 70°C, 15 分間攪拌したる後濾別する。

** Eckey は McONa をキシロール中に微細に懸濁させたものを使用したが，我々の装置の関係上かかる良質の懸濁液が得られなかつたので 1cc 中約 200mg の MeONa を含むメタノール溶液を使用した。

即ち Eckey 法処理を行つた肝油に於ては第1溜分と第2溜分で仕込油量の 13.5% を溜出するがビタミンAは僅に 8.86% しか溜出してこない。これに反し通常分子蒸溜に於ては第1，第2，第3溜分を合しても仕込油量の 6.23% にしか当らないが，ビタミンAは 52% も溜出する。

我々の得た結果は油鮫肝油を Eckey 法処理を行い分子蒸溜した場合についてであつて，他の種類の肝油例えばスケソウ肝油や一度分子蒸溜せる肝油の Eckey 法処理を行つた油ではこれと異つた結果が得られることも考えられる。

Ⅲ エステル化したビタミン油の分子蒸溜

（1） グリセリドを尽くメチルエステルとした場合

ビタミン油をアルカリ触媒の下でメタノリシスを行いメチルエステルとし，このメチルエステルを分子蒸溜すればビタミンAを含まぬ脂肪酸のメチルエステルが先に溜出して残渣中にビタミンAが濃縮されるのではないかと考え実験を行つた。中宮[3]も既にこの方法によるビタミンAの濃縮法を発表しているが我々がビタミン油A及びBをエステル化* して蒸溜した結果(Table 5 及び 6)を通常分子蒸溜の結果（Table 1 及 2）と比較して見ると，確かに低温で溜出する部分はビタミンAを含むこと少く，総ビタミンAの相当量乃至大部分が残渣中に含まれている。しかし濃縮率を見るとエステル化したビタミン油の蒸溜残渣はいづれも2倍に達せず，通常分子蒸溜の場合に比し濃縮率は甚だしく劣つている。（Fig 1 参照）この原因は本実験に於

Table 5. エステル化油の分子蒸溜（其の1）

Distillation of transesterified vitamin oil A (Example 1)

	温度 Temperature °C	溜出油収量 Yield of distilled oil 重量 Weight	%	ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率 Recovery of vitamin A	濃溜率 Rate of concent-a ion
原油 Orig. oil	—	(740)gr.	—	U.S.P.U. 12,120	×10⁴ 898	% —	—
Fr. 1	130	145.3	19.65	7,690	111.7	12.4	0.64
Fr. 2	130	151	20.4	5,670	85.6	9.54	0.47
Fr. 3	150	145.5	19.67	10,390	151	16.8	0.86
Fr. 4	150	155.5	21	13,060	203	22.6	1.08
残渣 Residue	—	142.7	19.3	18,900	269.5	30.0	1.57

Table 6. エステル化油の分子蒸溜（其の2）

Distillation of transesterified vitamin oil A (Example 2)

	温度 Temperature °C	溜出油収量 Yield of distilled oil 重量 Weight	%	ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concent-ration
原油 Orig oil		(680)gr.	—	U.S.P.U. 12,120	×10⁴ 825	% —	—
Fr. 1	100	105.7	15.55	3,530	37.4	4.52	0.29
Fr. 2	110	60.3	8.88	4,630	27.9	3.38	0.37
Fr. 3	120	65.7	9.66	3,550	23.38	2.87	0.29
残渣 Residue	—	449.3	65.91	17,220	77.2	93.5	1.42

* ビタミン油に 4/5-*N* の苛性ソーダを含むメタノールを油の2倍量加え加熱振盪してメチルエステル化し，中和後洗滌する。

けるエステル化ではグリセリドがメチルエステルになると共にビタミン油のエステル型Aが遊離型となり従つて原油の場合よりも低い温度でビタミンAが溜出するためであろう。

（2） 撰択的メタノリシスを行つた場合

（1）に於けるメタノリシスに於てはビタミンAが遊離型となるため分子蒸溜により充分な濃縮率が得られなかつたが，若しメタノリシスの条件を変えることによりグリセリドは殆どメチルエステル化し，一方ビタミンAはエステル型のまゝ残るようになし得るならば，蒸溜に際してビタミンAと他の脂肪酸エステルの分離効率が向上すると考えて撰択的メタノリシスを行つた油について分子蒸溜を行つた。

グリセリドを総てメチルエステルとし，ビタミンAを可及的にエステル型のまゝに止める如き撰択的メタノリシスの最適条件はエステル化に関係する要因，例えば反応温度，触媒量，メタノール量，反応時間等を吟味すれば求め得る筈であるが，著者等は差当り反応温度及び触媒量を一定にしメタノール量及び反応時間を変え，エステル化及びエステル型Aの残存率を検するこにした。エステル化の進行状況を知るには処理した油の屈折率を測定する方法により，エステル型ビタミンAの定量はクロマトグラフ法によつた。その結果を Fig 2 に示す。

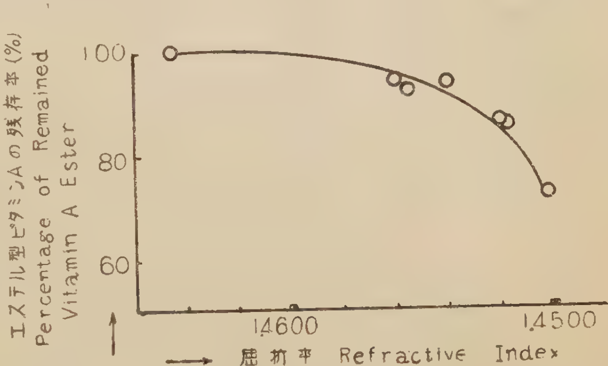


Fig. 2. エステル化の進行に伴う残存エステル型A量の変化
Change in the remaining amount of vitamin A ester in the course of selective esterification.
（反応温度 Reaction temperature : 16.6°C 触媒量 Amount of catalyst : 0.3%）

即ち当初屈折率が 1,4645 であつた試料油はエステル化の終了時に屈折率 1,4500 となるが，エステル型ビタミンAはエステル化が終りに近づくに従つて急速に遊離型に変る。ビタミンAを 100%エステル型で残存せしめ，グリセリドを 100%メチルエステルとすることは殆ど不可能と思われたから，ビタミンAを 80～90% 程度エステル型として残存せしめ，グリセリドを出来るだけメチルエステル化する撰択的メタノリシスの条件として次の如き方法を採用した。

即ち 16.6°C にあたためたビタミン油 500g に触媒として MeONa のメタノール溶液 90cc(Na を油に対し 0.3%の割合で含む）を攪拌しつゝ加え，なお8分間攪拌を継続したる後氷醋酸 4cc を加えて中和し，分液濾斗に移し静置すればグリセリン層を分離する。これを除いた上層のメチルエステルを取り，湯煎上で減圧吸引加熱しメタノール除去，脱ガスする。

この方法によつてビタミン油B（屈折率 n_D^{40} 1.4645）及びビタミン油C（屈折率 n_D^{40} 1,4681）より夫々得たメチルエステルB（屈折率 n_D^{40} 1.4532，総ビタミンAに対するエステル型ビタミンA量 87.5%）及びメチルエステルC（屈折率 n_D^{40} 1.4582）を分子蒸溜した結果を Table 7, 8 及び 9に示す。

この結果を通常分子蒸溜の結果（Table 2 及び 3）と比較すれば次の特徴を有す。（Fig 1 参照）

i） 初めに低温で溜出する部分が多くなる結果最高濃縮溜分を得る迄に長時間を要する。

ii） 濃縮ビタミンAの回収率及び濃縮率は原料ビタミン油の種類によつて異る。ビタミン油Bの場合は処理を行つたものの蒸溜結果（Table 9）と通常分子蒸溜の結果（Table 2）とに於てビタミンA濃縮部分の収率及び濃縮率の比較をすると Table 10 の如くなる。概して回収率及び濃縮率のいづれも通常分子蒸溜の結果より劣るが溜分の取り方によつて，例えばメタノリシス処理肝油の溜分 7～10 の合計は通常分子蒸溜の場合溜分 1～3 の合計より濃縮率に於ては劣るが回収率やゝまさり，又溜分 1～4の合計と比較すれば回

Table 7. 撰択的エステル化油の分子蒸溜

Distillation of selectively esterified vitamin oil B

	温度 Temporature °C	溜出油収量 Yeild of distilled oil 重量 Weight	%	ビタミンA単位 Vitamin A petency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration
原油 Orig. oil	—	(900)gr.	—	U.S.P.U. 6,250	$\times 10^4$ 572	% —	—
Fr. 1	90	68	7.56	765	5.2	0.91	0.12
Fr. 2	105	95	10.55	446	4.24	0.74	0.07
Fr. 3	130	83	9.23	984	8.17	1.43	0.16
Fr. 4	130	66	7.34	1,188	7.84	1.37	0.18
残渣 Residue	—	588	65.32	9,250	544	95	1.45

Table 8. 撰択的エステル化油の分子蒸溜

(Table 7 の残渣を更に蒸溜せる場合)

Distillation of selectively esterified vitamin oil B

(Further disitillation of residue in Table 7)

	温度 Temperature °C	溜出油収量 Yield of distilled oil 重量 Weight	%	ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率[b] Recovery of vitamin A	濃縮率[b] Rate of concentration
原油 Orig. oil[a]	—	(1,035)gr.	—	U.S.P.U. 9,250	$\times 10^4$ 957	% —	—
Fr. 1	130	55	5.31	1,136	6.25	0.65 (0.62)	0.12 (0.18)
Fr. 2	140	61	5.9	1,670	10.2	1.07 (1.02)	0.18 (0.26)
Fr. 3	165	46	4.44	2.510	11.55	1.21 (1.15)	0.27 (0.395)
Fr. 4	190	61	5.9	3,710	22.62	2.36 (2.22)	0.4 (0.58)
Fr. 5	210	52	5.03	7,600	39.5	3.81 (3.62)	0.82 (1.20)
Fr. 6	230	29	2.8	18,400	53.4	5.15 (4.89)	1.99 (2.90)
Fr. 7	250	53	5.12	37,220	197.3	20.64 (19.6)	4.02 (5.85)
Fr. 8	255	28	2.7	38,300	107.1	11.2 (10.6)	4.14 (6.03)
Fr. 9	265	69	6.71	27,900	192.5	20.2 (19.2)	3.02 (4.40)
Fr. 10	275	58	5.6	22,700	131.5	13.75 (13.05)	2.46 (3.58)
残渣 Residue		523	50.5	2,900	151.7	15.75 (14.95)	0.31 (0.46)

a Table7 の蒸溜を同じ条件で2度行い，その残渣を合して原油とす。

Original oil is the residue in Table 7, mixed with that of another distillation under the same condition.

b 括弧内の数字は Table 7 の原油に対して計算した値

Figures within parenthesis have been calculated for the original oil in Table 7.

収率は劣るが濃縮率はやゝまさる結果となる。

Table 9.　撰択的エステル化油の分子蒸溜

Distillation of selectively esterified vitamin oil C

	温度 Temperature °C	溜出油収量 Yeild of distilled oil 重量 Weight	%	ビタミンA単位 Vitamin A potency	総ビタミンA量 Total vitamin A	ビタミンA回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration
				U.S.P.U.	×10⁵	%	
原油 Orig. oil	—	(1,330)gr.	—	50,000	6650	—	
Fr. 1	—	298	22.4	7,720	229.6	3.45	0.15
Fr. 2	—	268	20.15	15,100	405	6.09	0.30
Fr. 3	—	227	17.05	28,300	642	9.65	0.57
Fr. 4	—	43	3.23	49,200	211.6	3.18	0.98
Fr. 5	—	31	2.33	71,900	222.9	3.37	1.44
Fr. 6	—	51	3.84	117,000	596.7	8.97	2.34
Fr. 7	—	98	7.37	213,000	2087.4	31.4	4.26
Fr. 8	—	59	4.44	193,000	1141.6	17.45	3.86
残渣 Residue		296	19.3	25,370	650	9.77	0.51

Table 10.　通常分子蒸溜及び撰択的エステル化油の分子蒸溜に於けるA回収率と濃縮率の比較

Comparison of the vitamin A recovery with the concentrating rate in the distillation of unmodified and selectively esterified oils

油の種類 Kind of oil	通常分子蒸溜 Disiillation of unmodified oil 溜分 Fraction	A回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration	撰択的エステル化油の分子蒸溜 Distillation of selectively esterified oil 溜分 Fraction	A回収率 Recovery of vitamin A	濃縮率 Rate of concentration
ビタミン油 B Vitamin oil B	1～2	34.1%	6.85	7～8	30.2 %	5.92
	1～3	53.3	6.33	7～10	62.5	4.75
	1～4	73.7	4.65	5～10	67.4	4.54
	2	19.7	8.08	8	10.6	6.03
ビタミン油 C Vitamin oil C	3	20.7	2.8	7	31.4	4.26
	2～3	39.7	2.59	7～8	48.9	4.12
	1～4	76.3	2.15	5～8	61.0	3.37

又ビタミン油Cの如く一度分子蒸溜を行つた比較的高単位の油を再溜する場合，この処理を行つてから蒸溜すれば Table 10 に示す如く加工せざる肝油の蒸溜結果に比しビタミンA濃縮率はいづれも高くなり，且回収率も概して優つている。ただ溜分5～8の合計に至つて初めて通常の蒸溜の場合に於ける溜分1～4の合計よりも回収率が落ちるがこの場合にあつてもビタミンAの濃縮率は優つている。

以上の結果より考察するにこの方法の特徴は次の如くであろう。

i）酸価が著しく高く遊離型ビタミンAの多い肝油は遊離型ビタミンAが低温で溜出する故ビタミンA回収率，濃縮率を低下させる結果となるが，分子蒸溜せるビタミン油の如く脱水，脱酸の必要なく使用せられ且ビタミンAと共に溜出するA以外の物質を多く含み，ビタミンAは殆どエステル型で存在する油の再溜に際しては有利である。

ii）通常分子蒸溜に於ては溜分は主としてビタミンAを多量に含むグリセリド或は高級アルコールエステルであるが，撰択的メタノリシスせる油の分子蒸溜に於ては脂肪酸の大半をビタミンAを含まぬメチルエステルとして得られる。グリセリドの損失や蒸溜経費が問題とならないような高単位の分子蒸溜油を再溜する必要が生じた時等にはこの方法を採用すれば有利である。

摘　　　要

ビタミン油を加工処理した後，分子蒸溜してビタミンAの濃縮効果を検討した。

i ）Eckey の方法によりグリセリドの脂肪酸基の相互交換を行つたビタミン油はそのまゝ蒸溜した場合に比し低温で溜出してくる油の量が増す反面ビタミンAはやゝ蒸溜し難くなる。濃縮率はビタミン油をそのまゝ蒸溜せる場合に比して劣つていた。

ii ）メチルエステル化したビタミン油を分子蒸溜した結果は，メチルエステルが低温で多量に溜出し残渣中にビタミンAを残すが，ビタミンAの可成の部分が遊離型となりメチルエステルと共に溜出してくる結果濃縮率はビタミン油をそのまゝ分子蒸溜した場合に比して遙に劣る。

iii）ビタミン油をビタミンAがなるべくエステル型で残り且つグリセリドをなるべくメチルエステルとするような条件で撰択的にエステル化した後分子蒸溜する場合はメチルエステルが低温で大部分溜出した後ビタミンが溜出してくる。この場合の濃縮率は ii）の場合に比して遙かに高く，ビタミン油をそのまゝ蒸溜した場合に比しても原料のビタミン油の種類によつては優つた結果が得られる。

（本研究費の一部は文部省科学研究費によつた。）

文　　　献

1）東　秀雄，平尾秀一，衣巻豊輔，清水和子：日水誌，**14**，36（1948）．
　平尾秀一，衣巻豊輔，清水和子：日水誌，**15**，615（1950）．
　佐橋佳一，中山照彦，平尾秀一，衣巻豊輔：日水誌，**16**，46（1950）．
2）表　美守：工化 **52**，21（1949），**54**，589（1951）．
　石川清一，表　美守，相馬義孝：工化，**52**，22（1949）．
3）上野誠一，小森三郎，阿河利男：工化，**52**，67（1949）．
4）小森三郎，菊地正士，蜂谷謙一，新村　晃．阿河利男：工化，**54** 225（1951）．
5）山川健重，森高次郎：日水誌，**18**，645，675（1953）．
　山川健重，鴻巣章二，森高次郎：日水誌，**19** 155（1953）．
6）阿河利男，小森三郎，西村洋一：油脂化学協会誌 **1**，12（1952），
7）E. W. Eckey：Ind. Eng. Chem.，**40**，1183（1948）．
8）中宮次郎：特許 **160,588** 12，13，（1943）．

天然ビタミン油よりビタミンA濃縮物を経済的に製造する方法の研究—II. 鹼化法によるビタミンAの濃縮(その1) 高橋法の追試

新間彌一郎・衣巻豊輔
(東海区水産研究所)

Studies on the Economical Manufacture of Vitamin A Concentrate from Fish Liver Oil—II. Concentration of Vitamin A by Saponification 1. Reexamination of TAKAHASHI's Method

Yaichiro SHIMMA and Toyosuke KINUMAKI

In view of the recent remarkable progress in synthetic manufacturing of vitamin A, it is urgently needed to study procedures for extracting from fish liver oil pure vitamin A or vitamin A concentrate which is as much odourless and tasteless as possible. Because it is felt that the time will not be long before the fish liver oil produced in Japan losses its oversea market, unless such a study as stated above brings forth a successful result applicable to the industrial scale. However, few efforts have been paid in this direction here in this country since TAKAHASHI reported his methods for vitamin A extraction in 1925. Having closely examined two of TAKAHASHI's methods (B and C), we came to the conclusion that they are to much defective to be used for preparing from fish liver oil vitamin A concentrate which is comparable with synthetic vitamin A in quality as well as in cost.

In TAKAHASHI's method B, vitamin A in the saponified solution is to be concentrated when a large part of fatty acids is separated as alkali soap after adding aceton to the alcoholic solution; in the method C, fatty acids are separated as insoluble soap by adding metalic salts such as Ca, Ba, or Sr to concetrate vitamin A into organic solvent such as alcohol.

The results obtained from the experiments are as follows.

a) In TAKAHASHI's method B, extraction of vitamin A is almost completely performed, but soap of highly unsaturated acids can not be separated. Consequently, vitamin A thus extracted is lower in the rate of concentration than that of usual ether extraction (table 2).

b) The recovery rate of vitamin A in the method C is not so perfect as that in the method B, and the mixed soap is greater in amount than in the ether extraction (table 3, 4 and figure 1).

c) Precipitated calcium soap in the method C has contained a considerable amount of vitamin A. The fact seems to suggest that vitamin A may not be extracted as throughly as one

---

1954年7月24日受理(印刷費負担)東海区水産研究所業績B第156号

intends, even if the extraction is performed after boiling the soap with alcohol. Moreover, vitamin A potency in the extract by this treatment is lower than that of the first extract (table 5).

d) Method C using methanol, ethanol or benzene-methanol mixture is also examined. Vitamin A recovery by this method is lower than that of usual ether extraction (table 6).

緒　　　言

著者等は前報[1]に於て加工油の分子蒸溜に就いて報告し，合成ビタミンAの進出に対抗する為には単に分子蒸溜法のみに固執することの不可なる所以を述べたが，本報に於ては鹼化法によるビタミンA濃縮物に関する研究に就いて報告する。

鹼化法に就いては1924年に高橋克己氏が一般に高橋法として知られているビタミンAの抽出法を発表し，外国に先んじて工業的に成功して以来，今日迄殆ど特記すべき研究は行われていない。著者等は高橋法を追試し，合成ビタミンAに対抗する為の経済的抽出法として使用し得るものであるか否かを検討した。

実 験 の 部

高橋がビタミンAの抽出に関して報告せる方法は次の如きものである。

高橋法（A）[2]　ビタミン油を鹼化し脂肪酸をカルシウム塩（又はバリウム，ストロンチウム塩）に変じてアルコール可溶性物を抽出し，抽出物をエーテル・石油エーテルの如き有機溶剤にて処理し，これにビタミンを移行せしめてグリセリン，無機成分等を除き更に残存せる脂肪酸をアルカリ塩又は銀塩として除いた後溶剤を蒸発して粗製ビタミンを抽出する。

高橋法（B）[3]　ビタミン油を酒精性アルカリで加水分解し，これにアセトンを加えてアルカリ塩をアセトン及びアルコールの混合溶液中にて析出分離し，脂溶性ビタミンをアセトン及びアルコール可溶物として抽出する。

高橋法（C）[4]　ビタミン油の脂肪分をカルシウム，バリウム，ストロンチウム等アルカリ土金属石鹼の如きアルコール，エーテル，ベンゾール等の有機溶剤に不溶性なる物質に変じて可及的にこれを除去し，ビタミンをこれらの溶剤に移行する。

以上三法の内，高橋法（A）は追試の結果，抽出物に対し可成多量のエーテル或は石油エーテルを必要とする事を知った。従って経済的抽出法とは考え難く，本研究の吟味からは除外し，高橋法（B）及び（C）に就て吟味することにした。

供試肝油

実験に供せる油鮫肝油は沃素価105.2，ビタミンA含量9300 u.s.p.u. 鹼化後エーテルを以て不鹼化物を抽出定量せる際の収量並びにそのビタミンA単位を第1表に示す。倘本実験に於けるビタミンA単位は$E^{1\%}_{1cm}$ 328 mμ（原油の場合）或は$E^{1\%}_{1cm}$ 325 mμ（不鹼化物の場合）に1900を掛けて得られた値ですべて補正していない。

Table 1. 供試油鮫肝油の不鹼化物
Unsaponifiable matter of dog fish liver oil used

不鹼化物含量 Unsap. (%)	ビタミンA単位 Vitamin A potency	吸光比 E value ratio E 300 mμ/E 325 mμ	ビタミンA抽出率 Recovery of vithmin A
13.86	65,700 U.S.P.U.	0.657	97.9 %

高橋法（B）に就いて

（実施例1）供試肝油10gにエチルアルコール（或はメタノール）20 cc，苛性ソーダ2.2g（同量の水に溶解）を加え，30分間加温鹼化したる後アセトン60 ccを加え10分間煮沸し室温に放冷す。冷後析出

せる石鹸を吸引濾別し，濾紙上の石鹸をアセトン 20 cc ずつを以て2回洗滌す。濾液及び洗滌を併せ溶剤を溜去後，石油エーテルを加え，醋酸々性として抽出，水洗後石油エーテルを溜出す。抽出結果を第2表に示す。

Table 2. 高橋法（B）に依る抽出
Extraction by TAKAHASHI's method (B)

鹸化に使用した溶剤 Solvent used for saponification	抽出物収量 Yield of extract	ビタミンA単位 Vitamin A potency	吸光比 E value ratio E 300 mμ/E 325 mμ	ビタミンA抽出率 Recovery of vitamin A
98 % エチルアルコール Ethanol	% 19.25	U.S.P.U. 50,000	0.680	103.5
市販純メタノール Absolute methanol	19.60	46,840	0.691	98.6

本法は外山が高度不飽和脂肪酸の分離法として報告せる「ソーダ塩アセトン法」[5]と全く同様であり，従つて得られた抽出物中には多量の高度不飽和脂肪酸を含んでいる事は明である。その結果本法に依る抽出物は第1表のエーテル抽出物に比して重量は多く従つて単位は低い。又第2表の抽出率は第1表の抽出率より寧ろ高い結果を示しているが，これは抽出物中の脂肪酸含量が大きく且供試肝油が低単位であつた為に脂肪酸の吸収が大きく影響したものと思われる。このことは ratio の比較からも推察される。

即ち高橋法（B）に於ては極めて良好なる抽出率を以てビタミンAを大部分の石鹸と分離する事は出来ても，尚抽出物中に残存する脂肪酸を除去する為に何等かの操作がとられなければならない。第2表に示された抽出物の少くとも 30 %は主として高度不飽和酸より成る脂肪酸と推定される。

本法に於てはアルコール量に対しアセトン使用量が大なる為にエチルアルコールとメタノールとの相違による影響は小さい。

高橋法（C）に就いて

高橋は原油に対し4倍量のエチルアルコールを用いカルシウム石鹸を沈澱せしめ好収量を以てビタミンAを抽出し得たと報告している[6]が，溶剤としてはメタノールの方が遙かに安価であり，メタノールを用い得るならば本法は更に経済的な抽出法になると思われる。そこで著者等はエチルアルコール及びメタノールを用いて本法の追試を行つた。

（実施例2） 供試肝油 10 g を採り実施例1と全く同様な条件で鹸化したる後，塩化カルシウム溶液* 20 cc を添加10分間加温す。冷後沈澱を濾別し，分離せる沈澱は 20 cc 宛のエチルアルコール（或はメタノール）を以て2回洗滌す。濾液及び洗液を併せアルコールを溜去せる後，石油エーテルを加え醋酸々性となし抽出，水洗後石油エーテルを溜去す。抽出結果を第3表に示す。

Table 3. 高橋法（C）に依る抽出
Extraction by TAKAHASHI's method (C)

使用溶剤量 Volume of solvent used	抽出物収量 Yield of extract	ビタミンA単位 Vitamin A potency	ビタミンA抽出率 Recovery of vitamin A
4倍量 98 %エチルアルコールの場合 Ethanol, 4 times as of the oil	% 14.4	U.S.P.U. 52,500	% 81.3
4倍量市販純メタノールの場合 Absolute methanol, 4 time sas of the oil	9.11	63,440	62.1

即ちビタミンA抽出率はエチルアルコールを使用した場合には 81.3 % であるが，メタノールでは僅に 62.1 %に過ぎなかつた。

* 20 g の無水塩化カルシウムを 100 cc のエチルアルコール（或はメタノール）に溶解せるもの。

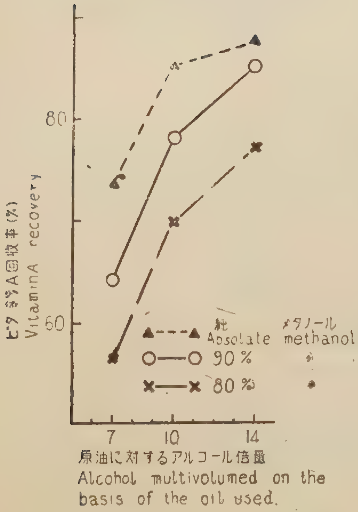


Fig. 1. アルコールの使用量及び濃度とビタミンA抽出率との関係
Relation of vitamin A recovery with volume of alcohol in various concentration.

i） 使用するアルコール量及び濃度と抽出率との関係

次に使用するアルコール量を増加した場合の抽出率の変化を検討した。（実施例2）と同様に鹸化したる後，アルコール 30 cc，60 cc，100 cc を追加し，アルコール量が原油に対し夫々7倍，10倍，14倍の場合（エチルアルコールに於ては7倍のみ）につき実験した。尚添加する塩化カルシウム溶液量はすべて同一であつた。又使用するアルコール濃度の低下による抽出率の変化に就いても検討した。これらの結果を第4表及び第1図に示す。

即ちメタノールはエチルアルコールと同量ではビタミンAの抽出率は遥かに低く，可成り大量のメタノールを用いなければ充分な抽出を行う事が出来ない。又メタノールは濃度が低下するにつれ抽出率も急激に低下する。尚10倍量メタノールの抽出率85.4%に対し14倍量使用しても抽出率が 87.6%に留ることは，高橋法（C）に於てビタミン A の抽出率を向上せしめる為には単にアルコール量を増加するだけでは不充分であると思われる。これはカルシウム石鹸が沈澱する際に内部にビタミン A を包含してしまう結果であり，（実施例2）の如く分離せる石鹸を単に洗滌するだけではこの様な A を抽出する事が出来ない。

ii） 沈澱せる石鹸よりのビタミン A の抽出

沈澱せる石鹸内部に包含されたビタミン A を抽出する為に，沈澱にアルコールを加え加温抽出を行つてみた。

Table 4. アルコールの使用量及び濃度とビタミンA抽出率（%）との関係
Relation of vitamin A recovery (%) with volume of alcohol in various concentration

使用溶剤の種類及び量 Kind and volume of solvent used	アルコール濃度 Concentration of alcohol (wt.%)		
	純 Absolute	90 %	80 %
7倍量エタノールの場合 Ethanol, 7 times as of the oil	(84.2)*	——	82.5
7倍量メタノールの場合 Methanol, 7 times as of the oil	73.7	64.4	56.5
10倍量メタノールの場合 Methanol, 10 times as of the oil	85.4	78.4	70.0
14倍量メタノールの場合 Methanol, 14 times as of the oil	87.6	85.4	77.2

* 局方純エチルアルコール（98 %） Absolute ethanol of Jap. Phar.

（実施例3） 供試肝油 10 g を採り，既に述べたるが如き操作により原油に対し7倍量のエチルアルコール（或はメタノール）を用いて抽出物を得る（之を第一次抽出物とする）。この際分離せるカルシウム石鹸に新にエチルアルコール（或はメタノール）30 cc を加え 20 分間煮沸す。冷後沈澱を濾別し分離せる沈澱は 20 cc 宛のアルコールを以て2回洗滌す。抽出液及び洗液を併せ溶剤を溜去後，石油エーテルを加え醋酸々性とし抽出，水洗後石油テエールを溜去す。（これを第二次抽出物とする）。これらの結果を第5表に示す。

即ち分離せる石鹸の抽出に依つて得られる第二次抽出物は第一次抽出物に比してビタミン A 濃度が遥かに低く，ビタミン A と同時にカルシウム石鹸も可成りエチルアルコール或はメタノール溶解してくる事を示している。亦カルシウム石鹸は甚だ強固な固りをなしている為に，この様な加温抽出に依つても，尚徹底

Table 5. 第1次抽出物と第2次抽出物との比較
Comparison of first and second extracts*

	使用溶剤量 Volume of solvent	抽出物収量 Yield of extract	ビタミンA単位 Vitamin A potency	ビタミンA抽出率 Recovery of vitamin A
		%	U.S.P.U.	%
第1次抽出物 First extract	7倍量エチルアルコールの場合 Ethanol, 7 times as of the oil	21.75	36,000	84.2
第2次抽出物 Second extract	3倍量エチルアルコールの場合 Ethanol, 3 times as of the oil	3.90	23,500	9.86
第1次抽出物 First extract	7倍量メタノールの場合 Methanol, 7 times as of the oil	12.22	56,000	73.7
第2次抽出物 Second extract	3倍量メタノールの場合 Methanol, 3 times as of the oil	3.10	29,700	9.95

* First extract is obtained from soap solution after separiating soap
Second extact is recovered from the separated soap after boiling it with solvent.

的にビタミンAを抽出する事は難しく，第一次及び第二次抽出率の合計はエチルアルコールでは94%，メタノールでは83.6%に留る。

iii) ベンゾール添加メタノールに就いて

分離せる石鹸に上記の如き加温抽出を繰返し行う事は繁雑であり且経済的な方法とは考え難い。亦第4表よりメタノールを使用せる場合にはビタミンA抽出率が低い事が明であるので，メタノールにベンゾールを添加して用いる事により不鹸化物の溶解性を増大せしめ，ビタミンA抽出率の向上を計つた。即ち原油に対しメタノール6，ベンゾール1，及びメタノール4，ベンゾール3の割合の混合溶剤を用いて抽出を行つた結果を第6表に示す。

Table 6. ベンゾール添加メタノールによる抽出
Extraction with methanol-benzene mixture

使用溶剤量 Volume of solvent used	抽出物収量 Yield of extract	ビタミンA単位 Vitamin A potency	ビタミンA抽出率 Recovery of vitamin A
	%	U.S.P.U.	%
6倍量メタノール及び1倍量ベンゾールの場合 Methanol, 6 times and benzene, 1 time as of the oil	16.6	44,200	79
4倍量メタノール及び3倍量ベンゾールの場合 Mehtanol, 4 times and benzene, 3 times as of the oil	20.67	38,430	85.5

第6表の結果を第5表のメタノールのみ7倍量用いた結果と比較すれば，ベンゾールの増量に伴いビタミンA抽出率は向上するが，抽出物重量も増加する為に抽出物のビタミンA濃度は低下する。これはカルシウム石鹸がベンゾールの増量によつて抽出され易くなる為である。亦ベンゾールの添加量が増大するにつれ分離する石鹸は多量の溶剤を含む様になり軟弱となる。

iv) 不鹸化物含量多き高単位肝油に就いて

油鮫肝油に於ては既に述べたる如く，高橋法(C)に依つては満足すべき結果を得る事は出来なかつたが，不鹸化物含量多き高単位肝油に就いては充分満足すべきビタミンAの抽出を行う事が出来る。亦混入する脂肪酸に対しては次の如き操作に依つて之を殆んど防止する事が出来ると思われる。

(実施例4) 分子蒸溜せる鱈肝油(102.5万U.S.P.U.)30gに94%エチルアルコール90cc，苛性ソーダ5.4g(同量の水に溶解)を加え，30分間加温鹸化したる後更に60ccのアルコールを追加す。塩化カルシウム溶液(実施例2参照)60ccを添加10分間加温す。冷後沈澱を濾別し，分離せる沈澱にアルコール90ccを加え加温抽出す。冷後先に得られた抽出液と併せアルコールを蒸溜，殆んど完全に溜去する。こゝに得られた抽出物は既に述べた如く若干のカルシウム石鹸を混入する。この抽出物にアセトン80ccを加え20分

間加温する。アセトン不溶の沈澱には更にアセトン 80 cc を加え加温抽出する。抽出結果を第7表に示す。

Table 7. 高単位鯨肝油に於けるビタミン A 抽出

Extraction of vitamin A from high potency whale liver oil

	抽出物重量 Wt. of extract	抽出物収量 Yield of extract	ビタミンA単位 Vitamin A potency	ビタミンA抽出率 Recovery of vitamin A
	gr	%	U.S.P.U.	%
アセトンに依る第 1 次抽出物 First extract with acetone*	11.9	39.7	2,248,000	87.1
アセトンに依る第 2 次抽出物 Second extract with acetone*	1.68	5.6	2,070,000	11.3

* See the foot note of table 5 for 1st and 2nd extract

v） 其の他の金属石鹼

著者等はカルシウム以外にマグネシウム及び鉄石鹼につき試験したる結果いずれもカルシウム石鹼よりビタミン A 抽出率が劣る事を知つた。亦鉄石鹼の場合にはしばしばビタミン A が破壊される事を認めた。これは使用せる鉄塩の酸性が強いためか或は鉄イオンの酸化によるのかを確認するに到らなかつた。

考　　察

高橋法の如く石鹼を沈澱除去してビタミン A を抽出せんとする方法に於ては低単位油鮫肝油を試料とした場合，次の如き結果が認められた。

1） ビタミン A 抽出率が良好なる場合には抽出物重量が多く抽出物中に多量の脂肪酸が混入して来て，抽出物中のビタミン A 濃度は低い。

2） 抽出物中のビタミン A 濃度が高い場合には即ち抽出物中に脂肪酸の混入が比較的少い場合にはビタミン A の抽出率は低い。

即ち沈澱法に於て良好なる抽出率を挙げるためには沈澱する石鹼がその内部にビタミン A を包含しない状態でなければならない。飽和及び低度不飽和脂肪酸一石鹼は比較的簡単にかゝる状態に導く事が出来る*が之に反し沃素価高き脂肪酸の石鹼はその様な状態に導く事が出来ない。且高度不飽和酸の金属石鹼は多くの溶剤にかなり高い溶解性を示す事が既に知られている[7]。従つてビタミン A の損失なしにかゝる脂肪酸の石鹼を沈澱せしめる方法は少くとも現在迄には知られていない。

又一旦ビタミン A を内部に包含せる状態で沈澱せる石鹼では石鹼を溶解せずには完全にビタミン A を抽出する事は出来ない。要するに高橋法の如き沈澱法では脂肪酸の混入なしにビタミン A の抽出を完全に行う事は出来ないし，抽出を完全にすれば相当量の脂肪酸の混入を防ぐ事は出来ない。これは高橋法の避け得られぬ欠点である。

尙高橋法（C）に於ては肝油中の不鹼化物或は高度不飽和脂肪酸の含量の相違に依つて，ビタミン A 抽出結果は著しく影響を受けるものと思われる。即ち不鹼化物含量多き高単位鯨肝油分子蒸溜油に就いては，油鮫肝油の場合に比して極めて良好な結果が得られる。

摘　　要

著者等は低単位油鮫肝油を試料として高橋の報告せる二つのビタミン A 抽出法を追試検討せる結果

1） 高橋法（B）ではビタミン A の抽出は殆ど完全に行い得るが同時に抽出物中に高度不飽和脂肪酸を

* 例えば高橋法（B）即ちソーダ塩，アセトン法の場合或は著者等が次報に述べるソーダ塩，メタノール法の如きはこれに属する。かゝる状態に於ては濾別せる石鹼を単に洗滌する事によりビタミン A は完全に濾液及び洗液中に移行する。

混入する。

2) 高橋法（C）ではビタミンAの抽出率が低いばかりでなく抽出物中に多量の脂肪酸を混入する。

3) 高橋法（C）に於て沈澱するカルシウム石鹸は相当量のビタミンAを包含しこれを煮沸抽出しても尚徹底的にビタミンAを抽出する事は難しく，且つこゝに得られる抽出物中のビタミンA濃度は第一次抽出物に比して著しく低い。

4) メタノール，エチルアルコール及びベンゾール，メタノール混合を用いて高橋法（C）を行つたが，ビタミンAの抽出率はいずれもエーテル抽出の場合に比して劣る。

5) 不鹼化物含量多き高単位鯨肝油に就いて高橋法（C）を行つた場合にはビタミンA抽出率は良好であつた。

以上の諸点から高橋法は合成ビタミンAに対抗する為の経済的抽出法としては一般には満足すべきものでない事を認めた。

尚本研究に当り終始御鞭撻を与えられた東秀雄博士並びに実験に協力された神林，天野両氏に謹んで深謝の意を表する。

文　　献

1) 東秀雄，新間彌一郎，衣巻豊輔：日水会誌，**20** 328 (1954).

2) 高橋克己：特許，第 60050 号 (1924).

3) 同　上：特許，第 64436 号 (1925).

4) 同　上：特許，第 66416 号 (1925).

5) 外山修之，土屋知太郎：東工試 **22** (1) 4 (1926).

6) K. Takahashi, Z. Nakamiya, K. Kawakami and T. Kitasato: Sci. Pap. I.P.C.R. **3** (No. 32) 82 (1925).

7) 辻木満丸，本村包介：東工試 **21** (6) 37 (1926).

硫酸塩法製紙工場の廃水による水質汚濆*

田村　保・板沢靖男・森田良美
（名大農学部水産学科教室）（名大理学部化学科）

River Water Pollution By Sulphate Paper Mill Wastes

Tamotu TAMURA, Yasuo ITAZAWA and Yosimi MORITA

River water polluted by the wastes of two sulphate paper mills — the one T. Mill situated on the River Sin and the other O. Mill on the River Syonai — was examined chemically and biologically.

In the case of T. Mill, the harmful effect of the waste on the fishery in the Sin was considerable, but in the case of O. Mill, it was not so much, because the Syonai gets enough affluent water to dilute the waste. Yet in the latter, we could clearly recognize differences of chemical properties of the river water before and after the mill came into operation.

According to our examination the pollution by the sulphate paper mill waste may be detrimental to fish life in following ways; (1) by depleting the dissolved oxygen and suffocating fish, (2) by direct poisoning or killing of fish by toxic substances. The polluted river water brought forth a very bad taste and odour to the fish in the large area and made them of no use for human food. This ill-effect was the most serious, among others, for fishery.

To get rid of those ill-effects, we consider that sedimentation and filtration of sulphate soap and other suspending matters, and oxidizing of the waste may be effective.

吾々は愛知県下の二つの硫酸塩法製紙工場に就いてその廃水が放流される河川の水質及び底質の分析並びに現場の生物試験を行い，その中一工場に就いては工場創設前後の比較を行つてそれ等工場廃水の影響を考察する一資料を得た。更にこの調査に於いて硫酸塩法製紙工場の廃水は魚介に特異な悪臭を与える事を確認した。

報告に先立ち底質の沃度消費量の測定を担当して下さつた名大理学部の小山助教授，懇切な御指導を頂いた菅原教授，論文の御校閲をして下さつた雨宮教授，並びに調査に当つて大変便宜を計つて下さつた関係漁業協同組合の方々及び工場の方々に深謝する。

T. 工場の場合

（イ） まえがき　当工場は愛知県海部郡の新川沿岸にある硫酸塩法製紙工場である。廃水は毎時約 160m^3 で処理槽を経て新川に放流される。廃水の処理としては濃硫酸を加え更に硫酸アルミニウムを加えた後，沈澱槽及び濾過槽を経て新川に放流している。硫酸を加える前と濾過槽を出た後とに於ける廃水の性状は Table 1. のようである。これによつてみると当工場の廃水は BOD, $KMnO_4$ 消費量等の値がかなり大きく pH 値も高い。しかし昭和 26 年の調査では多量に認められた繊維が今回は殆ど観られなかつた。猶この廃水の特徴の一つは白色の石鹸搾滓のような物質が多量に含まれて泡立つていることである。これは通称 Sulphate

* 本研究は農林省農林漁業技術試験研究費補助金によつたものである。

Table 1. Analyses of wastes of T. Paper Mill. Jan. 29. 1953

	Untreated	Treated
Colour	dark brown	dark brown
Odour	offensive odour	offensive odour
Water Temperature (°C)	16.3	15.0
pH Value	9.6 (T.B.)	9.5 (T.B.)
Residue on evaporation (PPM)	5,968	5,802
Dissolved Matter (PPM)	5,068	5,536
Floating Matter (PPM)	900	266
BOD (PPM)	354	377
KM_nO_4 consumption (PPM)	2,460	2,445

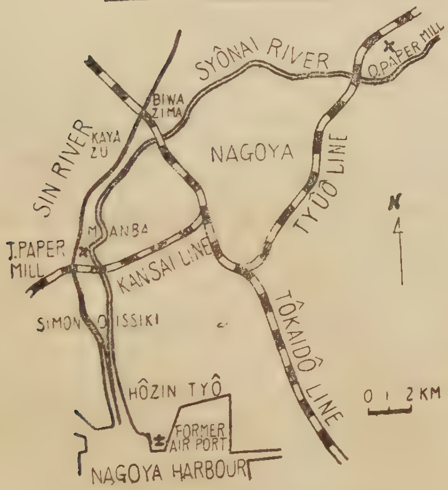


Fig. 1. Locations of the mills.

soap と呼ばれるもので木材中の樹脂や脂肪酸と蒸解薬剤中の Na とが結合して出来た塩と思われる。

（ロ） **新川の水質及び底質調査** 1952 年 11 月から 1953 年 4 月の間に数回に亘つて pH 値，溶存酸素量，BOD，$KMnO_4$ 消費量，塩素量及び底泥の沃素消費量等を調査した（Fig. 2.～Fig. 5.）。

新川の水は当工場の廃水が流入する前からかなり汚濁されている（Fig.3.）。然し BOD その他汚濁の程度を表すと考えられる数値が当工場廃水口の附近で著しく大きく，工場から下では上より大きく，工場のある東側では逆側より大きい事は明かに当工場廃水による汚濁を示している（Fig. 4. 及び Fig. 5.）。排水口直上の St.5. の酸素量が大きな値を示したのは廃水の噴出による曝気の為であろう。猶当工場廃水の pH 値はかなり高いが新

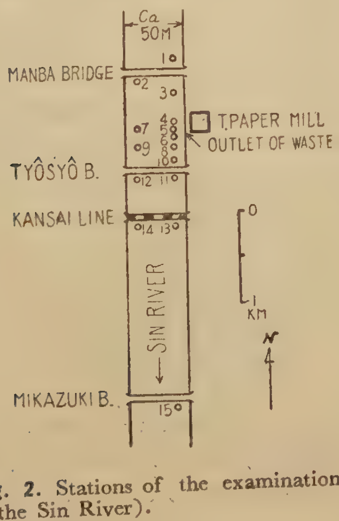


Fig. 2. Stations of the examination (the Sin River).

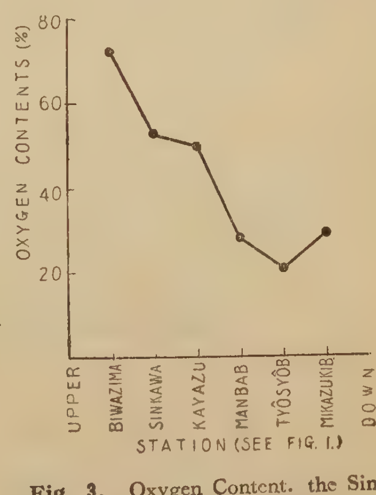


Fig. 3. Oxygen Content. the Sin River (1), Apr. 2. 1953.

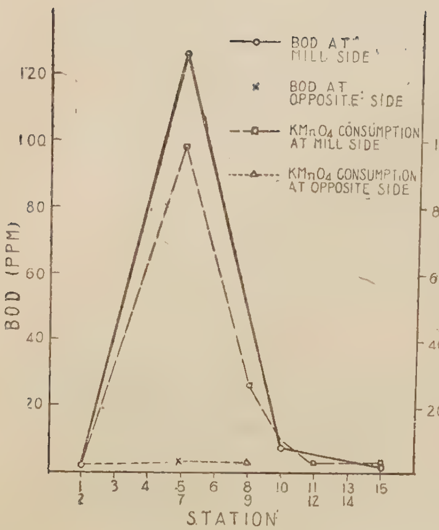


Fig. 4. BOD and KM_nO_4 Consumption, the Sin River, Dec. 1. 1952.

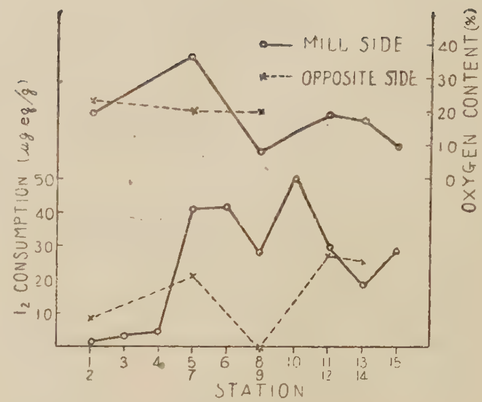


Fig. 5. Oxygen content (2) and I_2 Consumption (Bottom Mud), the Sin River, Dec. 1. and Nov. 21. 1952.

川には殆ど影響を与えていない。

(ハ) 新川の生物試験 新川では夏期水温の高い時に魚が死ぬ事があると言われているがこれは Fig. 3. にみる全般的な酸素欠乏からも考えられることである。しかし外観は健全でも肉に特異な臭気がついて食用にならない場合があるので，この臭気が当工場廃水の影響によるものかどうか，又どの位の範囲に亘つて影響があるかを知るために次のような調査を行つた。

（i） ウナギの飼育試験. 約 10 匁のウナギを 10 尾づゝ竹製のビクに入れこれを工場附近の数地点に入れて魚の生死及び肉の臭気を調べた。臭気はウナギを白焼きにして食べて調べたが軽度の場合には嗅ぐだけ

Table 2. 新川生物試験結果 (1), 1952.

月日 / 地点	11月11日	11月12日	11月14日	11月18日
4	ウナギ 10 尾入りのビクを設置	非常に弱る		全部死す
5	〃	全部死す		
6	〃	外観正常	7 尾死す	残り全部死す
8	〃	外観正常		外観正常甚しい悪臭あり

Table 3. 新川生物試験結果 (2), 1952.

月日 / 地点	12月1日	12月3日
1の逆測	ウナギ 10 尾入りのビクを設置	外観正常僅かに臭気あり
7	〃	外観正常僅かに臭気あり
8	〃	外観正常甚しい悪臭あり

では分らず嚥下する時始めて嘔吐をもよおすような不快な臭気を感ずる。試験結果は Table 2. 及び Table 3. に示した。当工場は新川の下流にあるので工場附近では上潮時に水が逆流する。その為完全な control は得られなかつたが廃水の影響の概略は分つた。即ち 1 日中廃水の影響を直接受ける所 (St. 5.) ではウナギは

1日で死に，上潮時又は下潮時にのみ直接影響を受ける所（St.4 及び St.6.）では3日乃至1週間で死ぬ。又排水口からやや離れているが廃水の流れ路に当つている所（St.8.）では2日乃至1週間後に於いて外観は殆ど正常だがその肉は甚しい悪臭を有し全く食用にならない。これに反して廃水の影響の少い場所(St.1.の逆側及びSt.7.）では2日後に於いて外観は全く正常であり且肉の臭気も遙かに少い。猶これ等の臭気は数日放置した廃水の臭気と酷似している。

（ii） シジミの採集調査．枇杷島から川口にかけてのかなり広い範囲に亘つてシジミを採集し試食してその臭気を調べた。その結果工場附近ではシジミは殆ど採れずやゝ離れた地点には棲息していたがその肉はウナギの場合と同様な臭味気を呈し全く食用にならなかつた。ウナギでは廃水の影響の大きい場所と小さい場所とで臭気に明かな差があつたが，シジミではこの差を感じなかつた。これは枇杷島附近でも上潮時には当工場廃水の影響を受けることと，シジミは相当長期間その附近にいてどの場所でも廃水の影響をかなり蓄積してしまう為と思うが上流の他工場の影響もあるかも知れない。この点は今後の調査によらねばならない。

O. 工 場 の 場 合

（イ） まえがき 当工場は愛知県春日井市に新設された硫酸塩法製紙工場でマツ或はブナを原料とし多段漂白を行つている（Fig. 1.）。廃水量は毎時約 1,600 m^3 で処理後地蔵川を経て庄内川に放流される（Fig. 6.）。廃水は酸化後金網濾膜で濾過してから二つの沈澱池を通して放流される。第1の沈澱池に入る前と第2の沈澱池を通つた後との廃水の性状は Table 4. のようである。即ち当工場の廃水は BOD, $KMnO_4$ 消

Table 4. Analyses of wastes of O. Paper Mill. Jan. 13. 1954.

	Untreated	Treated
Colour	brown	brown
Odour	considerable odour	considerable odour
Water Temperature (°C)	17.4	17.0
pH Value	6.6(B.T.B.)	7.0(B.T.B.)
Residue on evaporation (PPM)	730	620
Dissolved Matter (PPM)	620	560
Floating Matter (PPM)	210	60
Ash (PPM)	440	330
BOD (PPM)	92	77
KM_nO_4 consumption (PPM)	580	568

費量等の値が比較的小さく且つ略ゞ中性である。Sulphate soap が含まれていることは T. 工場の場合と同様であつた。猶廃水中には少量の繊維が認められた。

（ロ） 地蔵川及び庄内川の水質調査 1953 年1月から 11 月の間に数回に亘つて透視度，pH 値，RpH 値，蒸発残渣，灼熱残渣，灼熱減量，浮游物，溶解物，溶存酸素量，BOD，KM_nO_4 消費量及び遠心沈澱物等を調査した（Fig.6.～Fig. 8.）。先づ地蔵川の調査結果をみると 2 月 10 日に既に幾分汚濆されているがその後徐々に悪化し4 月には急激に悪変した。それが5 月 28 日（工場のストライキ中）には著しく清浄になり，9 月以降は再び汚濆されているが4 月に比べるとその程度は遙かに軽い（Fig.7.）。一方当工場は前年の 11 月

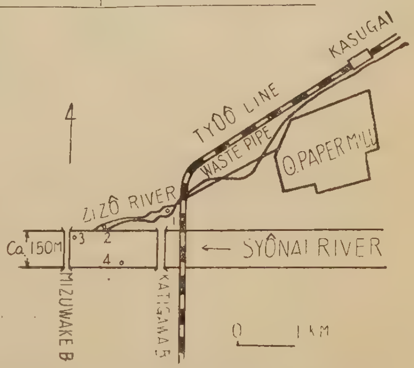


Fig. 6. Stations of the examination (the Zizo River and the Syonai River).

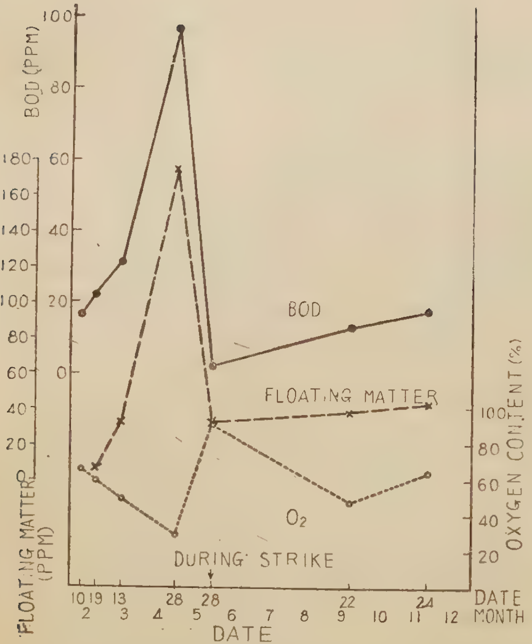


Fig. 7. BOD and Oxygen Content, the Zizo River (Fig. 6. St. 1.), 1953.

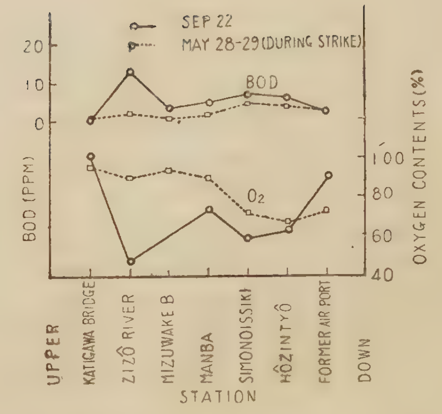


Fig. 8. BOD and Oxygen Content, the Syonai River (see Fig. 1. and Fig. 6.), 1953.

から試験的に操業を始め 1953 年の 3 月から本格的な操業に入つたものである。そして 5 月20日頃からストライキを行い 6 月初めまで全く廃水を出さなかつた。又 9 月初めから廃水処理装置が整備された。この操業状態の変化を水質調査の結果と照し合わせてみると非常によく一致しており，当工場の廃水が地蔵川の水質に顕著な影響を与えていることが明かに示される。廃水は地蔵川を介して庄内川にも影響を与えている (Fig. 8.) がその影響は現在は軽微なようである。

(ハ) 地蔵川及び庄内川の生物試験　両川の合流点附近でウナギを用いて新川の場合と同様な生物試験を行つた。Station は Fig. 6. に，結果は Table 5. に示した。即ち廃水の影響の最も強い St. 1. では 6 時間以内に臭気がつき 2 日乃至 1 週間で斃死する。影響のやゝ弱い St. 2. では 2 日後にかなり強い臭気がつき 2 週間で死ぬ。影響の更に少い St. 3. では 1 週間後にはじめて臭気がつき 2 週間後には死ぬものもある。廃水の影響を全く受けない St. 4. では 2 週間後まで全く健全であり且臭気も全然ない。ウナギの臭気は新川の場合に比べると概して弱いが性質は同様なものであつた。

Table 5. 地蔵川及び庄内川生物試験結果，1953.

地点＼月日	11 月 24 日	同(設置後 6 時間)	11 月 26 日	12 月 1 日	12 月 8 日
1	ウナギ10尾入りのビクを設置	外観正常 僅かに臭気あり	2 尾死す 他は外観正常 相当悪臭あり	残り全部死す	
2	〃	外観正常 臭気なし	外観正常 相当悪臭あり	外観正常 相当悪臭あり	残り全部死す
3	〃	外観正常 臭気なし	外観正常 臭気なし	外観正常 僅かに臭気あり	1 尾死す 他は外観正常 相当臭気あり
4	ウナギ15尾入りのビクを設置	外観正常 臭気なし	外観正常 臭気なし	外観正常 臭気なし	外観正常 臭気なし

結　　　論

或工場の廃水が魚介に及ぼす影響の実態を知るには現場水域のいろいろな地点に試験動物を入れてその状態を観察するのが最も明確な方法であると思う。又工場創設前後に水質調査或は生物試験を行い得ればこれもその工場の廃水が与える影響を知る有力な手段となるであろう。吾々はかゝる見地から愛知県下の2つの硫酸塩法製紙工場の廃水について調査を行い次のような結論を得た。

(イ) 硫酸塩法製紙工場廃水の特徴は (1) BOD 或は $KMnO_4$ 消費量の値が高いこと, (2) Sulphate soap その他浮遊性物質が多量に含まれていること, (3) かなり濃厚な茶褐色を呈すること, (4) 特異な不快臭を有すること等である。

(ロ) T. 工場の場合. 新川は当工場の廃水が流入する以前からかなり汚濁されているが当工場廃水も明かに汚濁の一因を為し漁業に害を与えている。

(ハ) O. 工場の場合. 操業開始後約1年間の調査を行つた。廃水を直接受ける地蔵川は操業開始と共に著しく汚濁された。地蔵川が流入する庄内川も一時はかなり汚濁されたが廃液処理装置が整備されてからは同川の流量の大きいことゝ相まつて現在は漁業に大した害を与えていないと思われる。地蔵川及び庄内川の水質がストライキその他工場の操業状態の変動に従つて顕著な変化を示した事は注目される。

(ニ) 硫酸塩法による工場の廃水が魚介に及ぼす影響の主なものは次の3つである。即ち (1) 酸素を消費して魚介を窒息させる。これは廃水の BOD, $KMnO_4$ 消費量等の値が高いことから当然首肯されよう。(2) 高い濃度に於いては毒害によつて魚介を斃死させる。この毒害の原因として Van Horn[1], Cole[2] 等は前述の Sulphate soap 及び H_2S, CH_3SH 等の硫黄化合物を挙げている。(3) 魚介の肉に特異な不快臭を与える。これは従来あまり注意されていないことであるが実際には (1) 及び (2) の影響は比較的小範囲であるのに反し (3) はかなり広範囲に亘るので水産業上重大な問題であると考える。Dexter[3], 荒木[4] 等によると硫酸塩法廃液の悪臭は原材中のリグニンと薬剤中の硫黄とから生成される CH_3SH 或は $(CH_3)_2S$ 等の硫黄化合物によるものであると云う。従つて廃水による魚介の悪臭もこれ等の硫黄化合物或はその分解変性物に由来するものと想像される。

(ホ) 硫酸塩法による工場廃水の処理としては上記の3つの害作用を除く事, 即ち沈澱濾過によつて浮游物や Sulphate soap を除去することと硫黄化合物を変性除去することが重要である。Dexter[3] によると廃液中の硫黄化合物は酸化し硫酸塩にして除去するのが良いと言う。繊維屑, アルカリ及び廃水の色等はそれ自体はあまり問題にしなくても良いと思われる。

文　　　献

(1) W. M. Van Horn: Limnological aspects of water supply and waste disposal, edited by F. R. Moulton and F. Hitzel, Chapter 4 (1949).

(2) A. E. Cole: Sewage Works Journal, 7, 280—302 (1935).

(3) G. M. Dexter: Paper Trade Journal, 11, 17. (1949).

(4) 荒木綱男: 繊維素工業化学概論 p. 112. (1953).

雑　　録

○関東支部例会　1954 年 6 月 22 日，於東京大学農学部水産学科

Ⅰ．放射能影響の水産学的研究（中間報告）森・松江・末広・檜山各研究室共同研究（東大）

1. 計測方法　市川龍資他
2. 廃棄処分魚類の各臓器への放射性物質の分布　佐伯誠道他
3. 第5福龍丸の灰の抽出液による生物実験
   - a. バクテリヤ　多賀信夫他
   - b. プランクトン　平野礼次郎他
   - c. 魚（A）　佐伯有常他
   - 〃（B）　安田富士郎他
4. 放射性同位元素による実験（魚）
   - a. 塚本芳和他
   - b. 赤松幹彦他
   - c. 高橋高三他
   - d. 吉野鎮夫他
5. 魚類血液像に対する影響　日比谷　京他
6. 発生に対する影響
   - a. ミヂンコ　八木貞二他
   - b. 魚　日比谷　京他
7. 磯の生物，淡水魚等の放射能調査　市川龍資他
8. 汚染防除
   - a. 魚　佐伯有常他
   - b. 漁具その他　草下孝也他

Ⅱ．大東島，小笠原南海で漁獲されたシイラ・オキサハラ組織に於ける放射能分布について　天野慶之・山田金次郎・尾藤方通（東海水産）高瀬　明（公衆衛生院）

○中部支部例会　7 月 10—11 日於名古屋水産会館

7 月 10 日

1. 真珠表面構造に就て　渡部哲光（三重県大水）
2. Salmonella 属細菌のアミン形成力と水産物に及ぼす影響　林　孝一郎（三重県大水）
3. 海苔の発芽に関する一つの実験　倉掛武男・荒井幸二郎（愛知水試）
4. 長繊維漁網糸の撚りと抗張力（3報）クレハロン KP マルチフィラメント　小泉　孝（三重県大水）
5. スルメイカの量について　白鳥　周（農林省静岡統調）
6. ヒトヘグサについて　瀬木紀男・後藤和四郎（三重県大水）
7. 魚類肝臓よりビタミンAの抽出に就て（4報）　立野新光（三重県大水）
8. 愛知県沖の冷水塊　増田　親（愛知水試）
9. ミジンコの繁殖と N，P_2O_5 の関係について　藤田惣吉（静大教育）

7 月 11 日　シンポジウムを開く

1. 水質汚濁に就て（a.m. 11°—p.m. 4°30′） 田村　保（名大）．小泉清明（岐阜大）．畑　幸彦（京大．菅原　健（名大）．川本信之（三重県大水・司会者）．諸氏の講演の後 当業者約四十名余 の質疑応答があつて国立の水質研究所の設立を全員が希望し署名した。
2. 浅海増殖に就て（pm. 4°30′—6°）倉掛武男（司会者）．坂本一太郎・瀬木紀男（三重県大水）．翁藤雄之助（東大研）諸氏等と当業者との間に質疑応答をした。

○九州支部例会　7 月 31 日於長崎県水産試験場

1) 「マアジ・サバ」の標識放流について　村上子郎・牟田邦甫（西海区水研）
2) 「カタクチイワシ」の資源について　田村　修（長崎大学水産学部）
3) 東海の「サバ」について　村上子郎（西海区水研）
4) 「サバ」の生殖腺について　立石新吉・髙　良夫・水江一弘（長崎大学水産学部）
5) 「キダイ」の放卵期について　岡　正雄（長崎大学水産学部）

日本水産学会　新着図書案内（通し番号 No. 17）

Amer. Mus. Novitates, no. 1594, 1601.
Anales del Instituto de Biologia, XXIV, no. 2.
Ann. Zool. Soc. Zool Bot. Fenn. 'VANAMO,' XVI, nos. 2, 3.
Arch. för Zool., V, 5/6 ; VI, 1, 2, 3/4.
Arch. Neérl. Zool., X, suppl. 2.
Bull. Brit. Mus. i, no. 12 ; ii, 4, 5.
Bull. Intern. Inst. Zool. Refrigeration, XXXIV, no. 1.
Fisheries Research Board of Canada. Studies 1952.
Fishery Board of Sweden, Ser. Hydrogr. Rep., no. 3.
Fiskeridirektoratets Skrifter, Ser. Havund., XI, no. 1.
Food Scinence Abstracts, XXVI, no. 2.
Indo-Pacific Fisheries Council. List of siscientific & other periodicals published in the Indo Pacific Area. 2nd ed. (1953).
Indo-Pacific Fisheries Council. Proceedings of the 4th Meeting, sect. II.
Indo-Pacific Fisheries Council. Special Prblications, no. 2.
Inter-American Tropical Tuna Comm. Ann. Rep. for 1952.
Inter-American Tropical Tuna Comm. Bull., i, nos, 1, 2.
International Pacific Salmon Fisheries Comm. Ann. Rep. 1953.
Journ. Fish. Res. Board of Canada, XI, nos. 2, 3.
Journ. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom, XXXIII, no. 1.
科学彙報, i, no. 5.
Pacific Science, VIII, no. 2.
Revue des Travaux de l'Office Sci. Tech. Peches Maritimes, XIII-XVII (1939-1952). Paris.
Roczniki Nauk Rolniczych, LXVII, B, i, pp. 1—20 ; pp. 53—60.
Scotish Home Dept. Freshwater and Salmon Fisheries Research, 6.

Tidsskrift for Hermetikindustri, XL, nos. 3, 4.
Tulane Studies in Zoology, I, no. 10.
Union of South Africa, Dept. of Commerce & Industries, Div. Fish., Investigational Rep., no. 14.
Union of South Africa. Dept. of Commerce & Industries, 23rd Annual Rep. (1951).
World Fishing Abstracts, V, no. 1.
World Fishing Ⅲ, nos. 3, 4.

○訂　正

第 20 巻第3号　第 210 頁 Fig. 2. 説明.

誤　**Fig 2.** The change of the solubility of the protein in the fish muscle with pH values.

正　**Fig 2.** Same as in Fig. 1, where the pH value adjusted by NaOH or HCl, and each material contains 2% NaCl.

昭和二十九年八月二十日 印 刷
昭和二十九年八月二十五日 発 行
第二十巻 第四号
本号定価 200 円（送料別）

編集兼発行者 右田正勇
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

発行所 日本水産学会
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
振替口座 東京 59529番

印刷者 加藤松次
印刷所 株式会社 東海書房
発売所 株式会社 東海書房
東京都中野区江古田3の1223
電話 中野(38) 4101